Über
ortho- und peri-Disazo-farbstoffe

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Alfred Courtin

aus Eggenwil (Aargau)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1932

Über
ortho- und peri-Disazo-farbstoffe

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Alfred Courtin

aus Eggenwil (Aargau)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1932

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 21. Januar 1932.

Prof. Dr. *A. Buxtorf*.
Dekan.

Herrn *Alfred Courtin* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 2. Februar 1932 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 21. Januar 1932 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen.

Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Organischen Abteilung der chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XV, Fasciculus Primus.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

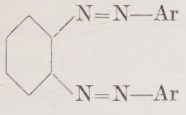
MEINER LIEBEN TANTE LOUISE
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

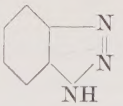
https://archive.org/details/IA41544316_0053

Über ortho-Disazo-farbstoffe

Unter o-Disazo-verbindungen verstehen wir Substanzen vom Typus der Formel I, die an einem Benzol- oder Naphtalinkern zwei Azogruppen in o-Stellung zueinander enthalten. Zur Bildung eines eigentlichen Farbstoffs sind dann noch ein oder mehrere Auxochrome erforderlich.



I



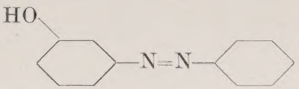
II

In der Literatur findet man bisweilen die Meinung vertreten, dass derartige Farbstoffe nicht existieren; wir haben es daher unternommen, das darüber auffindbare Material, welches einige Unklarheiten zu enthalten scheint, zu sammeln, nachzuprüfen und weiter auszubauen.

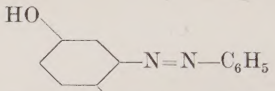
Da der nächstliegende Weg der Diazotierung eines o-Diamins, z. B. des o-Phenylendiamins, unter Ringschluss zum Benzo-triazol (II) führt, kommen in der Hauptsache nur folgende Methoden als möglich in Betracht:

1. Man geht von einem o-Amino-azofarbstoff aus, diazotiert die freie Aminogruppe und kuppelt mit einem Phenol oder Amin. Dieser Weg gilt in den meisten Fällen als ungangbar, da eine Aminogruppe in o-Stellung zur Azogruppe erfahrungsgemäss wenig reaktionsfähig ist[1]) und schon wenig Neigung zur Salzbildung zeigt; doch haben bereits *E. Nölting* und *O. N. Witt*[2]) sowie *Th. Zincke* und *T. A. Lawson*[3]) unter sorgfältig gewählten Bedingungen positive Resultate auf diesem Gebiet erzielt, obwohl die letzteren Autoren die endgültige Formulierung noch offen liessen und u. a. ringförmige Formeln heranzogen.

2. Einen interessanten Weg wählten *P. Jacobson* und *F. Hönigsberger*[4]). Nachdem sie das lang gesuchte m-Oxy-azobenzol (III) dargestellt hatten, liessen sie diazotiertes p-Brom-anilin[5]) darauf einwirken und erhielten durch normale Kupplung in p-Stellung zum Hydroxyl den gelben o-Diazo-farbstoff IV. Die Stellung der stickstoffhaltigen Gruppen ist durch die reduktive Aufspaltung zu 3,4-Diamino-phenol gesichert.



III



IV

N=N—C_6H_4Br

Nach dem angegebenen ziemlich umständlichen Verfahren sind grössere Mengen m-Oxy-azobenzol nur mühsam zugänglich; auch war die Ausbeute an Disazokörpern bei gut gelungenen Versuchen nur etwa 20%, manchmal auch erheblich ungünstiger.

Eine Sulfosäure des m-Oxy-azobenzols (zinnoberrote Krystalle) ist später von *H. Bucherer* und *E. Hoffmann*[6]) auf wesentlich einfacherem Wege erhalten worden; die Autoren geben an, dass durch nochmalige Einwirkung einer Diazoverbindung ein braungelber Farbstoff entsteht, doch wurde er nicht näher beschrieben.

3. Die Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode von *H. Bucherer*.

4. Die Umsetzung einer o-Amino-azoverbindung mit Nitrosobenzol, für die wir ein erstes Beispiel bringen.

I. Versuche mit der Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode und der Nitrosobenzol-Methode.

Da die Bisulfit-Methode über die o-Hydrazo-azoverbindungen als Zwischenprodukte führt, sind zunächst zwei frühere Arbeiten anzuführen.

---

[1]) Eine interessante Diskussion dieser Frage und eine Kritik technischer Beispiele findet sich bei *H. E. Fierz*, Künstliche organische Farbstoffe, S. 106 und 107. Die betreffenden Beispiele sind in der VII. Auflage von *Schultz*' Farbstoff-Tabellen nicht mehr enthalten.

[2]) B. **17**, 80 (1884).

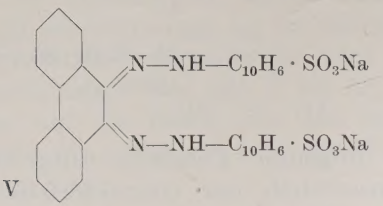
[3]) B. **19**, 1452 (1886); **20**, 1176, 2897 (1887); **21**, 540 (1888).

[4]) B. **36**, 4115 (1903).

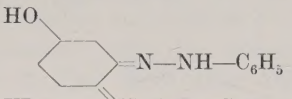
[5]) Das Kupplungsprodukt mit Diazobenzol war nicht krystallisiert zu erhalten und verharzte leicht.

[6]) J. pr. [2] **121**, 113 (1929).

Das Phenanthrenrot von *G. Schultz*[1]) (1886) hat die Formel V erhalten, könnte aber auch als o-Hydrazo-azoverbindung aufgefasst werden, was später geprüft werden soll. Ein gleiches gilt für das Produkt, welches *Orndorf* und *Thebaud* aus dem Diacetylderivat des Benzol-azo-resorcins durch Einwirkung von Phenylhydrazin und folgende Verseifung erhalten haben, und das sie ebenfalls als o-Chinon-osazon (VI) formulieren[2]).



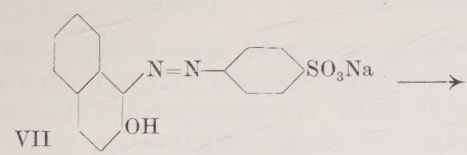
V



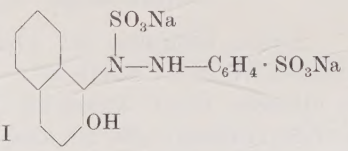
VI

In der Absicht, zunächst einmal bekannte und leicht zugängliche Präparate auf ihre färberischen Eigenschaften zu prüfen, haben wir die ausgezeichnete Methode von *H. Bucherer*[3]) und seinen Mitarbeitern benutzt, die experimentell glatt verläuft und die Präparate in reichlicher Menge darzustellen erlaubt. Sie besteht allgemein darin, dass man von einem o-Oxy-azofarbstoff ausgeht und an Stelle der Oxygruppe das zweite Stickstoffpaar mit Hilfe von Phenylhydrazin einführt.

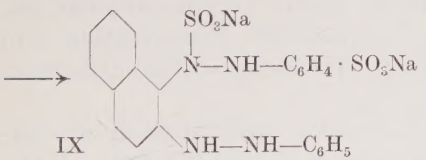
H. Bucherer ging beispielsweise[4]) vom Orange II aus (Formel VII) und liess Natriumbisulfit und Phenylhydrazin darauf einwirken. Dabei addiert sich zunächst Bisulfit an die Azogruppe (VIII, gelb[5])); dann wird die Hydroxylgruppe über einen intermediären Schwefligsäure-ester hinweg durch den Phenylhydrazinorest ersetzt, und es entsteht das gelbe Produkt IX. Durch Einwirkung von Alkali wird Bisulfit abgespalten und der rote o-Hydrazo-azofarbstoff X erhalten.



VII

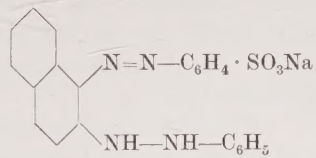


VIII



IX

NaOH



X

---

[1]) *Schultz*' Farbstoff-Tabellen, 7. Aufl. No. 750.

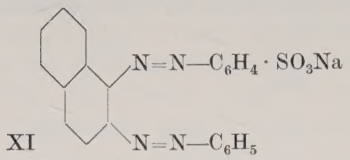
[2]) Am. Ch. J. **26**, 164 (1901); vgl. auch B. **36**, 4117, 4118 (1903).

[3]) Vgl. besonders *H. Bucherer* und *W. Zimmermann*, J. pr. [2] **103**, 277 (1921) sowie *H. Bucherer* und *F. Stickel*, J. pr. [2] **110**, 309 (1925).

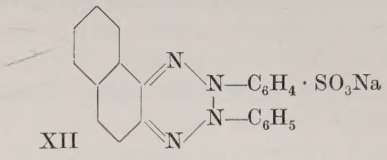
[4]) J. pr. [2] **110**, 312 bis 330, 335 bis 342 (1925).

[5]) Wir benutzen für die Additionsprodukte die Formeln von *Bucherer*. *Woroshtzow* gibt eine andere Formulierung solcher Verbindungen; B. **62**, 57, 68 (1929); **63**, 77 (1930). Vgl. ferner *A. T. King*, Soc. **1927**, 2639; **1929**, 601 sowie *W. Fuchs* und Mitarbeiter, B. **53**, 886 (1920); **59**, 2454, 2458 (1926). Diese Konstitutionsfragen sollen hier nicht diskutiert werden.

Durch Oxydation mit Nitrit und wenig Säure oder besser durch Einblasen von Luft in die heisse alkalische Lösung geht die rote Hydrazo-azoverbindung (X) in einen gelbbraunen Körper über, dem die Formel eines o-Disazo-farbstoffs (XI) oder die eines Tetrazons (XII) zukommt[1]).

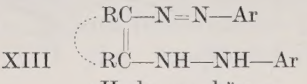


XI



XII

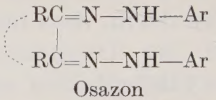
Zur besseren Übersicht sei folgende Parallele aufgestellt: o-Hydrazo-azokörper sind hinsichtlich der charakteristischen Gruppe isomer mit den Osazonen. Die nächsthöhere Oxydations- oder Dehydrierungsstufe, entstanden aus den vorigen durch Wegnahme von zwei Wasserstoffatomen, sind die o-Disazokörper, isomer mit den Tetrazonen. (Die punktierte Linie deutet an, dass an Stelle der Radikale R auch ein Ring stehen kann).



XIII

o-Hydra-azo-körper
(unsymm. Verteilung der H-Atome)

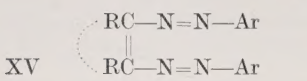
isomer mit



XIV

Osazon
(symm. Verteilung der H-Atome)

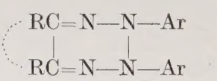
$\downarrow -H_2$



XV

o-Disazo-körper

isomer mit



XVI

Tetrazon

Diese Isomerie ist aber vorläufig nur eine theoretische, weil unseres Wissens noch kein experimentelles Beispiel von zwei sicher in diesem Sinn isomeren Körpern (oder Anzeichen einer Tautomerie) vorliegt. Es ist also zunächst die Frage aufzuwerfen, welche dieser Formeln den Körpern zukommen, wobei vorausgeschickt sei, dass auch das scheinbar einfachere Problem der Konstitution von o-Oxy- und Amino-azofarbstoffen bis in die neueste Zeit diskutiert worden ist.

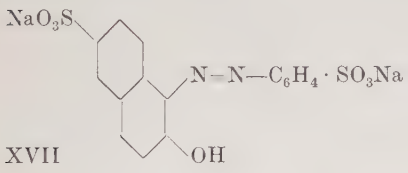
Um die Eigenschaften kennen zu lernen, wiederholten wir zunächst die Darstellung der beiden Farbstoffe X und XI (bzw. XII). Die Hydrazo-azoverbindung X ist in Substanz kräftig rot; ihre 1,5-proz. wässrige Lösung ist orange und färbt Baumwolle nicht, Wolle dagegen im sauren Bad orange. Der Disazo-farbstoff XI ist als umkrystallisiertes Pulver nur stumpf hellbraun oder beige,

[1]) Genauer „Oso-tetrazon"; der Name hängt mit der Beziehung zu den Osazonen zusammen. Will man die Körper in moderner Weise (*Meyer-Jacobson*, Lehrbuch der org. Chemie II, 3, S. 1530) Tetrazine oder Oso-tetrazine nennen, so muss man sie korrekter als Dihydro-tetrazine oder Tetrazin-dihydride bezeichnen. Wir bevorzugen, wie *Bucherer*, der Kürze halber den Namen Tetrazone.

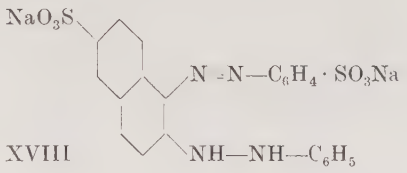
ähnlich wie Zimtpulver. Die 2-proz. Lösung (in 50-proz. Alkohol) ist braunorange, also immerhin viel tiefer als eine 2-proz. (alkoholische) Lösung von Azobenzol, die nur orangegelb ist. Verdünntere Lösungen von XI, wie man sie zum Färben benutzt, sind so farbschwach, dass sie kaum den Eindruck einer Farbstofflösung machen, doch ist zu bedenken, dass die Substanz kein Auxochrom enthält. Baumwolle wird nicht angefärbt; bei einem Färbeversuch auf Wolle mit 2 bis 5% Schwefelsäure ging die Substanz völlig auf die Faser, wie das bei jeder Substanz mit einer Sulfogruppe zu erwarten ist; die Wolle sah ganz schwach bräunlichorange aus.

Auch *H. Bucherer*[1]) hat die geringe Intensität des Disazofarbstoffs schon hervorgehoben; sie ist, wie er sagt, „leicht erklärlich, da derselbe nur chromophore Gruppen in Form seiner Azogruppen enthält, während ihm die auxochrome Gruppe fehlt, die bei dem roten Farbstoff (X) als Hydrazinogruppe vorhanden ist. Die Abschwächung des Farbtons beim Übergang von Rot (X) in Braun (XI) ist sehr erheblich und tritt beim Ansäuern mit Mineralsäuren besonders hervor, wodurch man ein nahezu farbloses Produkt erhält."

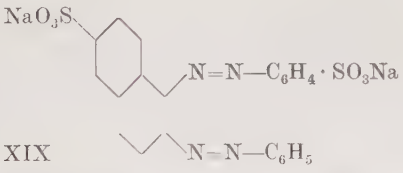
Da die beiden Verbindungen ziemlich schwer löslich sind, stellte Dr. *E. Merz* zunächst ein analoges Paar, das eine Sulfogruppe mehr enthielt, neu dar. Ausgehend von dem Farbstoff Sulfanilsäure —→ *Schäffer*-Säure (XVII) erhielt er über die entsprechenden Zwischenprodukte (analog VIII und IX) die Verbindungen XVIII und XIX, die leichter löslich sind. Sie verhielten sich ähnlich wie die vorigen.



XVII



XVIII



XIX

Die Hydrazo-azoverbindung (XVIII) war krystallisiert rot, als 1,5-proz. Lösung hell weinrot; sie war von den sechs Farbstoffen dieser Reihe, die wir darstellten, die tiefstfarbige, zeigte auch einen grossen Unterschied gegenüber dem Disazo-farbstoff. Die Disazoverbindung (XIX) war krystallisiert rosastichig hellbraun, in 1,5-proz. Lösung trübgelb.

[1]) J. pr. [2] **110**, 320 (1925).

Für die schwache Farbe der Disazokörper können drei Gründe als möglich herangezogen werden: 1. die mögliche Tetrazonstruktur, 2. die o-Stellung der Azogruppen, 3. der Mangel an Auxochrom.

1. Strukturfragen.

Die ganze Frage der Konstitution dieser Hydrazo-azo- und Disazo-körper ist eng verknüpft mit der Frage nach der Konstitution der aliphatischen Osazone und der Oso-tetrazine.

Bei Hydrazo-azoverbindungen (XIII) müssen wir die isomeren Osazone (XIV) heranziehen. Bei letzteren hat man vielfach Mutarotation beobachtet, die auf ein Gleichgewicht zwischen der üblichen Osazonform und der Azoform zurückgeführt wurde[1]), die aber auch auf Stereoisomerie zweier Cyclo-Formen beruhen kann. Auch bei einfachen Hydrazonen der Zuckerreihe hat man eine Isomerie oder Tautomerie mit dem Hydrazoderivat der ringförmigen Verbindung in Betracht gezogen[2]). Für die tiefroten Hydrazo-azofarbstoffe scheint uns die Konstitution im Sinne dieses Namens ziemlich sicher. Hierfür spricht die Farbe und noch mehr die einfache Addition von Bisulfit in abspaltbarer Form, während anderseits o-Chinonderivate hierdurch zu Brenzcatechinen reduziert werden sollten.

Wichtiger ist für uns die Struktur der Verbindungen, welche aus den Osazonen unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen entstehen und die von ihrem Entdecker *H. v. Pechmann*[3]) als Oso-tetrazine ringförmig formuliert wurden. Hier lautet die Frage: Tetrazone (XVI) oder Disazo-körper (XV)?

Die auffällige Tatsache, dass die am Stickstoff phenylierten „Oso-tetrazine" tieffarbig (dunkelrot bis violettschwarz), die am Stickstoff benzoylierten dagegen farblos bzw. weiss sind, führte *R. Stollé*[4]) zu dem Schluss, dass die farbigen Disazo-körper, die farblosen dagegen Tetrazone[5]) sind. *D. Vorländer* hält dem entgegen, dass sich die Farbdifferenz auch durch den Unterschied zwischen Phenyl und Benzoyl begründen liesse. Uns erscheint immerhin der Standpunkt von *Stollé* recht plausibel, denn obwohl Benzoylierung die Farbe aufhellen kann, halten wir sie nicht für ausreichend, um in diesem Falle die völlige Farblosigkeit zu erklären. Jedenfalls wäre die bekannte Ringverengerung zum Oso-triazol (Pseudo-azimid) und das sonstige Verhalten auch mit der Azo-struktur vereinbar.

Die N-phenylierten (farbigen) Körper gehen nach *v. Pechmann* durch Reduktionsmittel, am besten Phenylhydrazin, wieder in Osazone über. Bemerkenswert ist, dass *Stollé* das „Tetrazin" aus Diacetyl, welches er mithin wohl richtig als Azokörper XX formuliert, mit Schwefelwasserstoff in kochender alkoholischer Lösung zum Osazon

---

[1]) *E. Zerner* und *R. Waltuch*, M. **35**, 1036 (1914). Die gesamte Lit. findet sich bei *H. Pringsheim*, Zuckerchemie (Leipzig 1925) S. 59.

[2]) Lit. in *Meyer-Jacobson*, Lehrbuch der organischen Chemie I, 2, S. 933; *H. Pringsheim*, Zuckerchemie S. 55.

[3]) B. **21**, 2753 (1888); weitere Lit. vgl. in *Meyer-Jacobson*'s Lehrbuch der organischen Chemie II, 3, S. 1530.

[4]) B. **59**, 1742 (1926).

[5]) Hier sei auch darauf hingewiesen, dass die symm. 1, 2, 4, 5-Tetrazine, z. B. intensiv rot sind, was bei ihrer Azo-struktur auch nahe liegt.

hydrieren konnte, während das farblose Dibenzoyl-derivat entsprechend seiner echten Tetrazin-struktur (XXI) unter gleichen Bedingungen nicht reduziert wurde[1]).

XX $CH_3 \cdot C(=N-N-C_6H_5) - C(=N-N-C_6H_5) \cdot CH_3$

XXI $CH_3 \cdot C=N-N \cdot CO \cdot C_6H_5$ (mit $CH_3 \cdot C=N-N \cdot CO \cdot C_6H_5$)

Auf ganz anderem Wege hat *D. Vorländer*[2]) die Frage bearbeitet. Auf Grund der Tatsache, dass nur langgestreckte (lineare, also offene) Molekeln krystalline Schmelzen geben können, hat er eine Reihe von Beispielen mit p-methoxylierten Benzolkernen untersucht und kommt auf Grund ihrer krystallin-flüssigen Schmelzen zu dem Ergebnis, dass Azoderivate des Äthylens, z. B. XXII, vorliegen.

XXII $CH_3O \cdot C_6H_4-N=N-CH=CH-N=N-C_6H_4 \cdot OCH_3$

Seine Auffassung stimmt also mit der von *Stollé* überein, doch sind die untersuchten Substanzen, soweit sie in diesen Zusammenhang gehören, alle tieffarbig, und es wäre der ergänzende Nachweis willkommen, dass die farblosen (d. h. die Tetrazone) keine krystallinen Schmelzen geben. Für Farbstoffe der aromatischen Reihe dürfte diese Untersuchungsmethode, abgesehen von experimentellen Schwierigkeiten, nicht in Betracht kommen, weil aromatische o-Verbindungen mit Rücksicht auf den Winkel der Seitenketten[3]) sowieso keine krystallinen Schmelzen geben können.

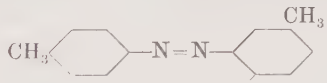
Nach dem gegenwärtigen Stande hätten wir also als Kriterium nur die Farbe und die Reduzierbarkeit in folgendem Sinn:

farbig, leicht reduzierbar — Disazo-körper
farblos, nicht leicht reduzierbar — Tetrazone.

Allerdings ist diese Differenzierung bisher nur an einem Paar und mit einem Reduktionsmittel (Schwefelwasserstoff) kurz angegeben.

Nun sind die nach der Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode erhaltenen Verbindungen keineswegs farblos; auch sind sie, wie schon *Bucherer* angibt, durch alkalische Glucose zu Hydrazo-azokörpern reduzierbar, was für die Disazo-struktur spricht; denn eine Spaltung der N-N-Bindung in einem Tetrazon wäre unter so milden Bedingungen recht auffällig. Es ist also zunächst weiteres Material erforderlich.

Wir haben nun eine o-Disazo-verbindung auf einem ganz unabhängigen Wege dargestellt. Das später noch zu besprechende o-Aminoazo-p-toluol (XXVI) liess sich mit Nitrosobenzol in Eisessig kondensieren und ergab die ebenfalls auxochromlose o-Disazoverbindung XXIII, welche in intensiv bordeauxroten Blättchen krystallisiert.



XXIII $C_6H_5 \cdot N=N$

[1]) Genauere exp. Angaben sowie die angekündigten weiteren Versuche sind bis jetzt nicht publiziert worden.

[2]) *D. Vorländer, W. Zeh* und *H. Enderlein*, B. **60**, 849 (1927); vgl. auch weiter B. **62**, 2831 (1929).

[3]) *D. Vorländer*, B. **62**, 2831 (1929).

Der Unterschied gegenüber dem matten Hellbraun der bisherigen Disazo-farbstoffe war zunächst frappant, zumal die neue Verbindung nur Benzolkerne und keinen Naphtalinring enthält. Auch pulverisiert war die Verbindung noch lebhaft braunrot. Die 2-proz. rote alkoholische Lösung war aber derjenigen des Farbstoffs XI auffallend ähnlich. (Ein Versuch, den leicht zugänglichen o-Amino-azofarbstoff aus Diazo-anilin und β-Naphtylamin (XXIV) mit Nitrosobenzol umzusetzen, gab nur Harz und unverändertes Ausgangsmaterial.)

2. Einfluss der o-Stellung.

Das Material zu der Frage, ob zwei Auxochrome in o-Stellung einander stören bzw. die Farbe beeinträchtigen, ist nicht besonders umfangreich, da an einfacheren Beispielen fast nur Nitroverbindungen untersucht sind. Auch kommt viel auf die Reinigung an: denn nach *A. Hantzsch*[1]) sind Nitrobenzol, die drei Dinitro- und Trinitrobenzole sowie die nitrierten Naphtaline in ganz reinem Zustand farblos. Wir können dies für 1, 4, 5, 8-Tetranitro-naphtalin bestätigen, das allerdings in die peri-Reihe gehört. Aus der Azoreihe kennen wir als sicheres Beispiel nur eine Wiederholung des Chromophors in p-Stellung: das verdoppelte Azobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=N-C_6H_5$ ist orangegelb und ähnelt dem Azobenzol.

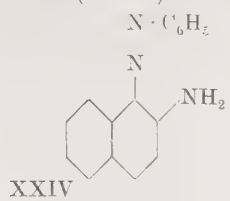
3. Einfluss des Auxochroms.

Die Darstellung auxochromhaltiger Farbstoffe erfolgte nach zwei verschiedenen Methoden, die in den folgenden beiden Teilen der Arbeit beschrieben sind. Die Produkte haben echten Farbstoffcharakter.

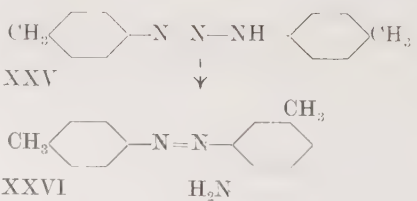
II. Auxochromhaltige o-Disazo-farbstoffe aus o-Aminoazo-farbstoffen.

Da die nach der Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode erhältlichen o-Disazo-farbstoffe auf Grund ihrer geringen Farbigkeit noch zweifelhaft in ihrer Konstitution erschienen, war es zweckmässig, zum Vergleich eine ganz andere Methode heranzuziehen: die Diazotierung eines o-Amino-azofarbstoffs und Kupplung mit einer Naphtolkomponente.

Der am einfachsten zugängliche o-Amino-azofarbstoff ist das Produkt aus diazotiertem Anilin und β-Naphtylamin (XXIV), doch haben Diazotierungsversuche gerade hier noch keine positiven Resultate ergeben[2]). Besser geeignet ist die o-Amino-azoverbindung aus p-Toluidin (XXVI), die durch Umlagerung von Diazoamino-p-toluidin (XXV) erhalten wird.



XXIV



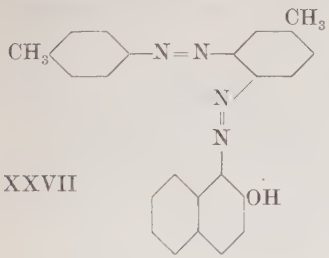
XXV XXVI H_2N

[1]) B. **39**, 1096 (1906).

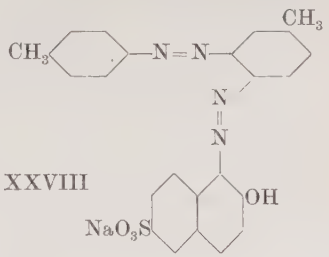
[2]) Eigene Versuche; vgl. auch *H. E. Fierz-David*, Künstliche organische Farbstoffe, S. 106.

Die Literatur ist etwas unklar in der Benennung und gebraucht Ausdrücke wie Aminoazo-p-toluol und -o-toluol. Wir wählen etwas ausführlichere Bezeichnungen, um den o-Amino-azofarbstoff aus p-Toluol und den p-Amino-azofarbstoff aus o-Toluol deutlicher zu unterscheiden.

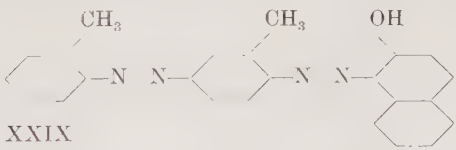
Th. Zincke und *A. Th. Lawson*[1]) haben gefunden, dass sich das o-Aminoazo-p-toluol (XXVI) in alkoholischer Lösung diazotieren und mit Naphtol kuppeln lässt. Wir wiederholten zunächst die Kupplung mit β-Naphtol und konnten die Angaben der Forscher bestätigen. Der o-Disazo-farbstoff (XXVII) ist dunkelrot und löst sich in Benzol oder Chloroform mit dunkelroter Farbe[2]). Da er wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser keine färberische Prüfung erlaubt, gingen wir zu Farbstoffen mit Sulfogruppe über. Die Kupplung mit *Schäffer*-Säure (2-Naphtol-6-sulfosäure) gab den roten Farbstoff XXVIII, doch ist bei Kupplungen mit Sulfosäuren grössere Vorsicht, d. h. stärkere Kühlung nötig, da sonst leicht eine Zersetzung der Diazoverbindung eintritt. In fertiger Form ist der Farbstoff stabil. Er ist aber in Wasser äusserst schwer löslich und daher zum Färben ebenfalls ungeeignet; aus Pyridin-Wasser lässt er sich umkrystallisieren. Seine Lösung (in 30-proz. Pyridin) ist etwas tiefer rot als die des sulfofreien Farbstoffs XXVII (in Chloroform); sie entspricht etwa der des analogen (sulfofreien) p-Disazofarbstoffs XXIX.



XXVII



XXVIII



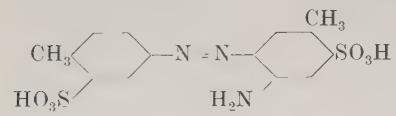
XXIX

Versuche mit R-Salz wurden abgebrochen, nachdem andere Arbeiten[3]) über die ähnlich gebaute Biebricher Scharlach-Gruppe gezeigt hatten, dass die Sulfonierung in der Diazokomponente, d. h. in den Benzolkernen einen weit günstigeren Einfluss auf die Löslichkeit hat. Wir stellten daher die schon von *E. Nölting* und *O. N. Witt*[4]) kurz beschriebene Disulfosäure des o-Aminoazo-

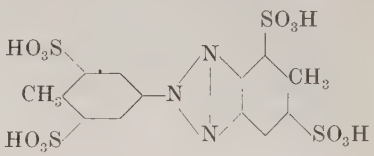
[1]) B. **19**, 1452 (1886); **20**, 1176, 2897 (1887); **21**, 540 (1888).
[2]) Ähnlich einer gleichstarken (wässrigen) Lösung von Amidonaphtolrot G.
[3]) *P. Ruggli* und *A. Zimmermann*, Helv. **14**, 113 (1931).
[4]) B. **17**, 80 (1884).

p-toluols (XXX) in grösserer Menge her; die Stellung der Sulfogruppen ist nicht bewiesen, aber sehr wahrscheinlich[1]).

Zum Vergleich mit späteren Farbstoffen stellten wir fest, dass sie mit Titantrichlorid (indirekt) normal titrierbar ist. Durch alkalisches Hydrosulfit geht sie in die Hydrazostufe über.



XXX

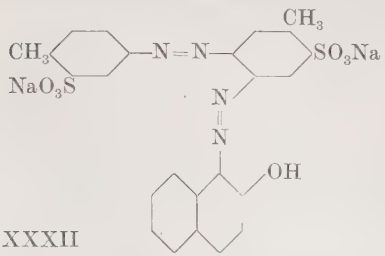


XXXI

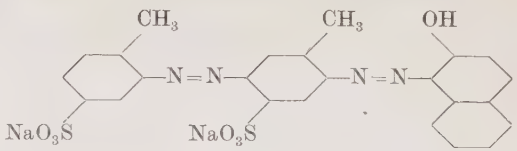
Zur Darstellung der Disulfosäure ist zu bemerken, dass die Temperatur bei der Sulfonierung mit Oleum nicht über 85° steigen darf, da sonst ein Ringschluss eintritt, der in der Literatur über o-Aminoazo-verbindungen bereits Analogien hat[2]). Die Aminogruppe reagiert mit der Azogruppe, und es entsteht die farblose Tetrasulfosäure eines 2-Tolyl-5-methyl-benzotriazols der Formel XXXI[3]).

Die o-Aminoazo-p-toluol-disulfosäure erwies sich als geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung von wasserlöslichen o-Disazofarbstoffen. Ihre Diazotierung verlief nach einigen Vorversuchen in wasserhaltigem Alkohol normal, doch muss man bei der alkalischen Kupplung mit β-Naphtol — wahrscheinlich wegen der Gegenwart von Wasser — sorgfältig auf starke Kühlung achten. Der erhaltene o-Disazo-farbstoff (XXXII) ist ein rotes Pulver, das in Wasser mit ziegelroter Farbe gut löslich ist. Er ist nicht substantiv, färbt aber Seide orange.

Der Farbstoff wurde als Musterbeispiel für wasserlösliche auxochromhaltige o-Disazo-farbstoffe untersucht. Im Gegensatz zu den auxochromlosen Präparaten ist er ein „richtiger" Farbstoff. Er ist aber weder so tief noch so farbkräftig wie der isomere para-Disazo-farbstoff XXXIII aus o-Toluidin, den wir zum Vergleich darstellten. Letzterer gab auf Seide ein kräftiges, reines Rot.



XXXII



XXXIII

Ein Vergleich der Absorptionsspektren der o- und p-Verbindung zeigte so grosse Analogie, dass man mit Sicherheit auch für

[1]) Vgl. *M. T. Bogert* und *F. D. Snell*, Color Trade **14**, 109 (1924).

[2]) B. **18**, 3134, 3142 (1885); G. **40**, II. 132 (1910); B. **45**, 2383 (1912).

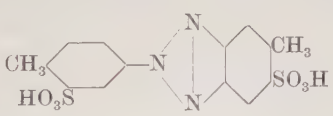
[3]) Wir schreiben den Triazolkern in der von *Meyer-Jacobson*'s Lehrbuch bevorzugten bicyclischen Form, doch sollten im Hinblick auf die Anthracenformel die Bedenken gegen eine o-chinoide Schreibweise fallen gelassen werden. -

die o-Verbindung die Struktur eines wahren Disazo-farbstoffs folgern kann. Ein Gleiches ergab sich für den bereits besprochenen Farbstoff XXVII durch Vergleich mit der p-Verbindung XXIX (vgl. die folgende Abhandlung).

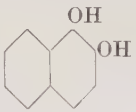
Der o-Disazo-farbstoff (XXXII) zeigt eine gewisse Zersetzlichkeit, die den analogen p-Verbindungen nicht zukommt. Diese Zersetzung tritt beim Kochen mit verdünnten Säuren ein; langes Kochen mit Wasser scheint ähnliche Veränderungen langsamer zu bewirken. Alkalien verstärken die Farbe, doch wird diese beim Neutralisieren wieder normal, so dass hier — wenigstens bei kurzem Aufkochen — keine wesentliche Zersetzung bemerkt wurde.

Zwecks Orientierung über die Eigenschaften haben wir bis jetzt zwei Punkte näher untersucht: die Zersetzung durch Säure und die Reduktion.

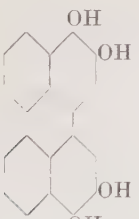
Die Einwirkung von Säure wurde so vorgenommen, dass der Farbstoff XXXII 10 Minuten mit 2-proz. Salzsäure gekocht wurde; hierbei wird die Molekel vorzugsweise an der Azogruppe zwischen dem zweiten Benzolkern und dem Naphtolkern aufgesprengt, und der o-ständige Stickstoff schliesst mit der Azogruppe zwischen den beiden Benzolkernen einen Triazolring. Man erhält eine Disulfosäure des 2-Tolyl-5-methyl-benzotriazols (XXXIV). Der an seiner 1-Stellung abgesprengte β-Naphtolkern erscheint in stickstoffreier Form. Vielleicht entsteht intermediär das 1,2-Dioxynaphtalin (XXXV), das bekanntlich recht labil[1]) ist und durch Oxydation in Tetraoxy-dinaphtyl (XXXVI) übergeht, das wir als Tetra-acetylderivat (XXXVII) isolierten.



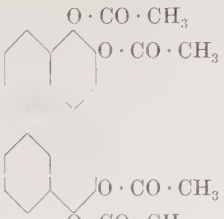
XXXIV



XXXV



XXXVI



XXXVII

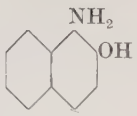
Endlich fanden wir in kleiner Menge noch ein weiteres Spaltprodukt, von dem wir nur sagen können, dass sein Skelett aus dem zweiten Benzolkern und dem Naphtalinkern besteht.

Versuche zur Reduktion des o-Disazo-farbstoffs (XXXII) wurden unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen. Schwefel-

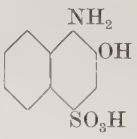
[1]) *F. Straus, O. Bernoully* und *P. Mautner*, A. **444**, 170 (1925).

wasserstoff oder Phenylhydrazin in wässrig-alkoholischer Lösung gaben harzige Substanzen. In alkalischer Lösung wirken Glucose oder Hydrosulfit reduzierend. Die Einwirkung des letzteren Reagens zeigte deutlich, dass zuerst die Azogruppe zwischen dem zweiten Benzolkern und dem Naphtolkern gesprengt wird. Die beiden Benzolkerne bleiben — bei nicht zu starker Einwirkung — zusammen und geben o-Amino-hydrazo-toluol-disulfosäure.

Die Naphtolkomponente wird teilweise als 1-Amino-2-naphtol (XXXVIII) erhalten, teilweise tritt sie aber in sulfonierter Form als 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure (*Böniger*-Säure, XXXIX) auf. Offenbar lagert sich primär Hydrosulfit oder Sulfit an die dem Naphtolkern benachbarte Azogruppe an und wandert dann als Sulfogruppe vom Stickstoff in den Kern, wie das auch bei der technischen Darstellung der *Böniger*-Säure aus 1-Nitroso-2-naphtol der Fall ist. Die Bildung der *Böniger*-Säure wurde durch Überführung in 1,2-Naphtochinon-sulfosäure und Anilido-naphtochinon bestätigt[1]).



XXXVIII



XXXIX

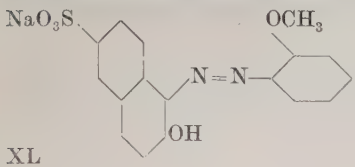
Die quantitative Reduktion des o-Disazo-farbstoffs (XXXII) mit Titantrichlorid (Titration) machte anfangs Schwierigkeiten. Nachdem aber bei der üblichen sauren Titration die beschriebene Säure-Zersetzung des Farbstoffs als Fehlerquelle erkannt war (Triazolbildung), wurde in schwach weinsaurer Lösung, d. h. unter Zusatz von reichlich Seignettesalz titriert, worauf der Farbstoff die für reduktive Spaltung berechneten acht Atome Wasserstoff aufnahm.

III. Darstellung auxochromhaltiger o-Disazo-farbstoffe nach der Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode.

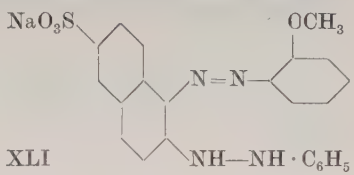
Dass man nach der Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode meist auxochromlose Verbindungen erhält, beruht darauf, dass die Auxochrome in der Regel selber mit dem Bisulfit oder mit vorhandenen Bisulfit-estern reagieren. Es wurde daher anstelle freier Auxochrome zunächst ein Methoxyl eingeführt, das allerdings nur als schwaches Auxochrom betrachtet werden kann[2]), aber nach der gewöhnlichen Methode in Form von Anisidin leicht einzuführen ist. Der Farbstoff aus diazotiertem o-Anisidin und *Schäffer*-Säure (XL) wurde dar-

[1]) Vgl. *M. Böniger*, B. **27**, 23 (1894).
[2]) Vgl. das Äthoxyl im Beispiel des Chrysophenins.

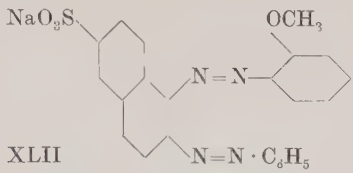
gestellt[1]) und mit Bisulfit und Phenylhydrazin über die entsprechenden Zwischenstufen in die Verbindungen XLI und XLII übergeführt.



XL



XLI

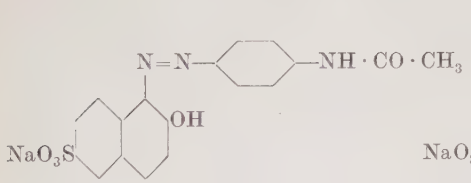


XLII

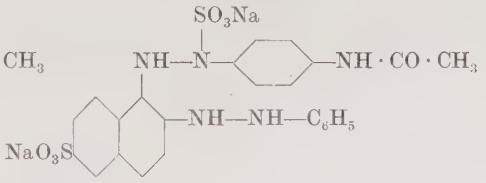
Farbstoff XLI war als Pulver rot, die Lösung matt rotbraun, der Disazofarbstoff XLII als Pulver stumpf hellbraun, in Lösung schmutzig bräunlich, etwa cognacfarben. Die Farbe und die färberischen Eigenschaften zeigten nur geringe Unterschiede gegenüber den methoxyl-freien Verbindungen, so dass diese Gruppe keinen grossen Einfluss zu haben scheint.

Wir gingen daher zu Versuchen über, eine freie Amino- oder Hydroxylgruppe einzuführen. In der Tat sind ja die an Benzolkernen stehenden Amino- und Hydroxylgruppen — mit einigen Ausnahmen — weniger reaktionsfähig und lassen sich weiterhin durch Acetylierung schützen.

Wir haben daher mit dem Farbstoff XLIII aus diazotiertem p-Amino-acetanilid und *Schäffer*-Säure folgende zwei Versuchsreihen vorgenommen:



XLIII



XLIV

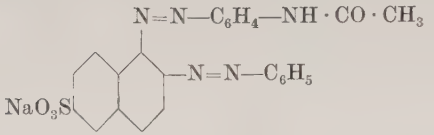
1. Bei der direkten Behandlung mit Bisulfit-Phenylhydrazin wurde das Hydroxyl durch die Phenylhydrazino-Gruppe ersetzt und zugleich an die Azogruppe Bisulfit angelagert (XLIV). Damit waren wir zu einer bereits von *H. Bucherer*[2]) auf anderem Wege erhaltenen Substanz gelangt. Wir konnten die weiteren Angaben dieses Autors bestätigen mit dem Zusatz, dass sich bei vorsichtiger Behandlung mit Natronlauge das Bisulfit von der Azogruppe ohne Verseifung

[1]) Mit Dr. *E. Merz*.

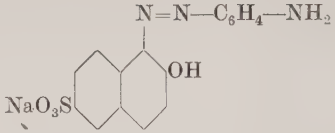
[2]) *H. Bucherer* und *W. Zimmermann*, J. pr. [2] **103**, 292 (1921); **110**, 310 (1925). Die Autoren gingen von der *Brönner*-Säure aus.

der Acetylgruppe abspalten lässt. In dem entstehenden Farbstoff (XLV) ist die Hydrazogruppe durch Einwirkung der Luft ebenfalls zur Azogruppe oxydiert, was durch die Eigenschaften bestätigt wird (vgl. exp. Teil).

Eine Abspaltung der Acetylgruppe durch Alkali oder Säure verläuft entweder unvollständig oder führt zu tiefergehender Zersetzung.

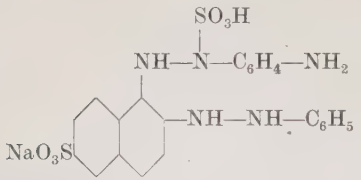


XLV

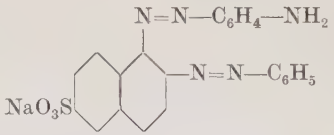


XLVI

2. In einer zweiten Versuchsreihe haben wir in dem Mono-azofarbstoff (XLIII) zunächst durch alkalische Verseifung die Acetylgruppe abgespalten und den p-Amino-azofarbstoff XLVI mit Bisulfit und Phenylhydrazin erwärmt, worauf ebenfalls das Naphtol-hydroxyl durch den Phenylhydrazinorest ersetzt und Bisulfit an die 1-ständige Azogruppe angelagert wurde; das gelbe krystallisierte Produkt (XLVII) wurde analysiert.

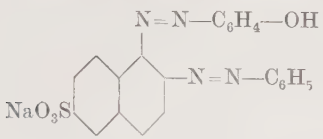


XLVII

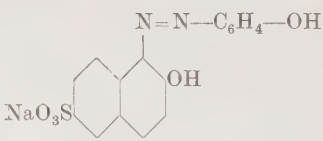


XLVIII

Nun wurde mit verdünnter Natronlauge erwärmt, um die Bisulfitgruppe abzuspalten, wobei sich zugleich die Hydrazogruppe an der Luft zur Azogruppe oxydierte. Erwartet wurde also ein p-Amino-o-disazofarbstoff (XLVIII). Erhalten wurden (neben einer nicht aufgeklärten, mit Säure schwarz fällbaren Substanz) rote Krystalle in mässiger Ausbeute; die Analyse ergab aber einwandfrei, dass die Aminogruppe durch eine Hydroxylgruppe ersetzt worden war, mithin ein p-Oxy-o-disazo-farbstoff der Formel IL vorlag.



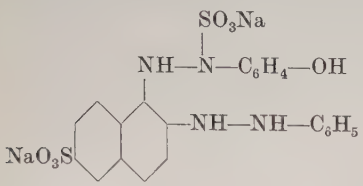
IL



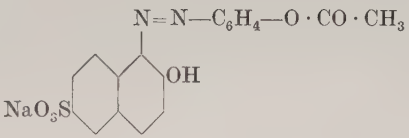
L

Dass diese Formel zutrifft, liess sich auch dadurch zeigen, dass derselbe Disazo-farbstoff (IL) entstand, wenn bei der ursprünglichen Mono-azofarbstoff-Synthese anstelle von p-Amino-acetanilid p-Aminophenol verwendet und der Farbstoff (L) mit Bisulfit-

Phenylhydrazin (gelbe Substanz LI) und dann mit Natronlauge an der Luft behandelt wurde.



LI



LII

Experimentell ergiebiger war allerdings ein kleiner Umweg. Die Kupplung von diazotiertem p-Aminophenol mit alkalischer *Schäffer*-Säure verläuft nämlich recht träge[1]), so dass wesentliche Mengen von Zersetzungsprodukten auftreten. Die Reaktion liess sich dadurch verbessern, dass anstelle des freien Aminophenols das O-Acetyl-p-aminophenol $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ mit *Schäffer*-Säure gekuppelt wurde. Der Farbstoff LII wurde mit Bisulfit-Phenylhydrazin umgesetzt und dann mit verdünnter Natronlauge erwärmt, wobei Bisulfit und Acetyl abgespalten wurden. Erhalten wurden wieder die roten Krystalle des p-Oxy-o-disazo-farbstoffs IL. Damit war die Aufgabe, einen auxochromhaltigen o-Disazo-farbstoff nach der Bisulfit-Methode darzustellen, gelöst. Der Farbstoff wurde noch durch ein gelbes Acetylderivat charakterisiert.

Zu Vergleichszwecken wurde endlich noch der Farbstoff p-Aminophenol → *Schäffer*-Säure (L) durch Verseifung von LII in reiner Form dargestellt.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.

Präparatives: o-Disazo-verbindungen wurden nach drei verschiedenen Methoden dargstellt, 1. nach der Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode, 2. nach der Nitrosobenzol-Methode, 3. durch Diazotieren und Kuppeln von o-Aminoazo-verbindungen. Auxochromlose Verbindungen wurden nach Methode 1 und 2, auxochromhaltige nach Methode 1 und 3 erhalten.

Konstitution: Für die Farbstoffe, welche durch Diazotieren von o-Aminoazo-p-toluol und seiner Disulfosäure und Kupplung mit Naphtol erhalten wurden, konnte die wahre o-Disazo-Struktur auf optischem Wege sichergestellt werden (vgl. die folgende Arbeit). Für die nach der Nitrosobenzol-Methode erhaltene auxochromlose Verbindung erscheint dies auf Grund ihrer Farbe auch nicht zweifelhaft, ebenso für die nach der Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode erhältlichen auxochromhaltigen Farbstoffe.

Die Konstitution der nach letzterer Methode erhaltenen auxochromlosen Verbindungen erschien uns lange zweifelhaft, doch

[1]) In der Literatur fanden wir auch nur eine Kupplung mit der energisch kuppelnden Komponente Pyrogallol (Azochromin).

neigen wir zu der Auffassung, dass sie ebenfalls wahre Disazo-verbindungen sind. Gründe hierfür sind 1. die Ähnlichkeit ihrer chemischen Reaktionen und 2. die Tatsache, dass sich die ganze Reihe der untersuchten Farbstoffe nach der Farbe ihrer Lösung in eine kontinuierliche Reihe von Tiefrot bis nach Orange ordnen lässt. Die Reihenfolge ist bei Betrachtung einer 0,5-proz. Lösung (in 50-proz. Alkohol) mit blossem Auge etwa die folgende:

tiefrot: XLVI > XXIX[1]) – XXVIII[2]) > L > XXVII[1]) > XXXIII > XLII > XLV > IL > LII > XXXII = XXIII[3]) > XIX: orange.

Hier sind noch nicht alle Beispiele aufgenommen, auch sind die Unterschiede bei den helleren gering. Die gegebene Reihenfolge zeigt nur die Bedeutung des Auxochroms. Gesetzmässigkeiten werden sich erst bei der vollständigen optischen Untersuchung finden lassen, doch soll das Gebiet zunächst noch präparativ weiter ausgebaut werden, um alle möglichen Methoden zur Darstellung von o-Disazo-farbstoffen heranzuziehen.

Der Direktion der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel sprechen wir für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial unsern verbindlichsten Dank aus.

Experimenteller Teil.

A) Aminoazo-toluol-Methode.

o-Aminoazo-p-toluol (Formel XXVI).

Diazoamino-p-toluol. 85,6 g reines p-Toluidin werden in einer Mischung von 160 cm³ konz. Salzsäure und 160 cm³ Wasser gelöst und bei 0° unter Rühren mit einer Lösung von 28,8 g Natriumnitrit in 80 cm³ Wasser tropfenweise versetzt. Nach weiterem halbstündigem Rühren werden 200 g Natriumacetat in 800 cm³ kaltem Wasser zugesetzt und weitere zwei Stunden gerührt. Nach gutem Absaugen wird das Diazo-amino-toluol nochmals in Wasser aufgeschlämmt, abgesaugt, auf Ton gestrichen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das essigsaure Filtrat gibt beim Versetzen mit 50 g kalz. Soda noch einen weiteren Anteil, sodass die Ausbeute 84 g oder 93% der Theorie beträgt.

p-Toluidin-chlorhydrat. 43 g p-Toluidin werden in 40 cm³ konz. Salzsäure und 30 cm³ Wasser auf dem Wasserbad gelöst. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden im Trockenschrank bei 100° getrocknet, frisch pulverisiert und nochmals kurz getrocknet.

o-Aminoazo-p-toluol[4]). Wesentlich für das Gelingen ist eine gute Trocknung der Materialien, da sonst die Ausbeute erheblich sinkt. In einem Kolben werden 150 g reines p-Toluidin auf dem Wasserbad geschmolzen und dann 60 g Diazoamino-p-toluol eingetragen. Darauf werden noch 20 g p-Toluidin-chlorhydrat zugegeben und das Ganze 10 bis 12 Stunden bei 65° Innentemperatur gehalten. Nachher wird die Säure mit 14 bis 15 cm³ konz. Natronlauge neutralisiert bzw. die Schmelze schwach alkalisch gemacht und mit kaltem Wasser verrührt, bis ein fester Krystallbrei entstanden ist. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und das Toluidin mit Wasserdampf abgeblasen[5]).

[1]) In Chloroform. [2]) In heissem 30-proz. Pyridin.

[3]) In Alkohol.

[4]) Vgl. *E. Nölting* und *O. N. Witt*, B. **17**, 77, 78 (1883); *Th. Zincke* und *A. Th. Lawson*, B. **19**, 1452 (1885).

[5]) Das Toluidin wird nach sorgfältiger Trocknung wieder verwendet.

Der nach Erkalten erstarrte Rückstand wird aus der fünffachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Falls das Produkt noch nicht den richtigen Smp. (118,5°) hat, wird das Umkrystallisieren wiederholt. Die Verwendung von Essigester ist trotz der besseren Löslichkeit nicht zu empfehlen, da sich an der Oberfläche leicht dunkle Krystallkrusten bilden.

Die Ausbeute an einmal umkrystallisiertem Produkt beträgt 65 bis 70%. Sind die Ausgangsmaterialien nicht sorgfältig getrocknet, so zersetzt sich ein Teil der Diazoaminoverbindung während der Reaktion unter Stickstoffentwicklung.

o-Disazo-farbstoff aus o-Aminoazo-p-toluol und β-Naphtol (Formel XXVII)

Wir haben den dunkelroten Farbstoff nach Angaben von *Th. Zincke* und *A. Th. Lawson*[1]) dargestellt und können die Angaben der Forscher bestätigen. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten heisses Benzol; Smp. 177°.

Reduktion: 2 g Farbstoff werden in 25 cm³ 10-proz. alkoholischem Kaliumhydroxyd und 50 cm³ Alkohol kochend gelöst. Dazu wird eine Lösung von 4,5 g Natriumhydrosulfit in 30 cm³ heissem Wasser auf einmal zugegeben und weiter gekocht, bis die dunkelrote Farbe der Lösung in hellorange übergegangen ist. Hierauf saugt man heiss von ungelösten anorganischen Salzen ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbad ein, wobei es durch Oxydation an der Luft dunkelbraun wird (Bildung von o-Aminoazo-p-toluol aus der Hydrazostufe). Nach Eindampfen auf den dritten Teil krystallisieren braune glänzende Blättchen (trocken 0,7 g), die den Smp. 118° zeigen. Sie lösen sich in Alkohol mit brauner Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure nach grün umschlägt. Alle diese Eigenschaften sind charakteristisch für o-Aminoazo-p-toluol, das ursprünglich in der Hydrazoform vorlag.

Im Filtrat wäre zunächst der Rest der Molekel in Form von 1-Amino-2-naphtol zu erwarten, doch war dieses weder als Pikrat noch als Acetylderivat isolierbar. Es wurde vielmehr in sulfonierter Form als 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure (*Böniger*-Säure) gefunden. Diese fällt beim Ansäuern mit konz. Salzsäure als voluminöser Niederschlag aus. Sie wird nach dem Absaugen mit Alkohol gewaschen und aus 150—200 cm³ kochendem Wasser umkrystallisiert, wobei man zur besseren Krystallisation noch konz. Salzsäure zusetzt. Die so gewonnene rötlich-weisse Substanz ist halogenfrei und enthält neben Stickstoff auch Schwefel; sie zeigt alle Eigenschaften der *Böniger*-Säure. In Wasser, Alkohol und Säuren ist sie schwer löslich, leicht hingegen in Alkalien; die ammoniakalische Lösung färbt sich beim Schütteln durch Oxydation dunkel. Durch salpetrige Säure wird sie nicht normal diazotiert, sondern oxydiert. Am sichersten ist der folgende Nachweis[2]): durch Oxydation mit der 1½-fachen Menge 20-proz. Salpetersäure wurde 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure

[1]) B. **20**, 1179 (1887).
[2]) *M. Böniger*, B. **27**, 23 (1894).

erhalten, die als Kaliumsalz ausgesalzen wurde. Dieses gab beim Lösen in Wasser und Schütteln mit Anilin das charakteristische feuerrote Anilido-naphtochinon.

o-Disazo-farbstoff aus o-Aminoazo-p-toluol und Schäffer-Säure. (Formel XXVIII).

Die erste Kupplung wurde in Anlehnung an die Vorschrift für die Kupplung mit β-Naphtol so ausgeführt, dass die gekühlte alkoholische Diazolösung mit *Schäffer*-Salz und dann mit konz. Natronlauge versetzt wurde. Die Reaktion erwies sich als sehr temperaturempfindlich; es musste dauernd auf −2 bis −5° gekühlt werden, da oberhalb 0° eine Stickstoffentwicklung und Geruch nach Aldehyd auftrat. Besser bewährte sich die folgende Methode:

5 g reines o-Aminoazo-p-toluol wurden in 50 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad gelöst und nach Zugabe von 5 cm³ konz. Salzsäure von aussen mit Eis gekühlt. Zu dem Krystallbrei des Chlorhydrates wurde bei 0 bis 10° eine Lösung von 1,6 g Natriumnitrit in 8 cm³ Wasser unter gutem Rühren tropfenweise zugegeben, wobei Lösung eintrat.

8 g *Schäffer*-Salz (69-proz., berechnete Menge) wurden in 150 cm³ Wasser und 4,5 cm³ Natronlauge von 40° Bé. gelöst, filtriert und auf −3° gekühlt. Dann wurde die ebenfalls auf −3° gekühlte Diazolösung zugegeben, wobei gute Kühlung zur Vermeidung einer Stickstoffentwicklung sehr wesentlich ist. Nach einstündigem Rühren bei −10° wurden zur Erzielung einer deutlichen Alkalität noch 3 cm³ 10-proz. Natronlauge zugegeben.

Über Nacht erstarrte alles zu einer roten Farbpaste, die zwecks besserer Filtration auf 90° erwärmt und wieder erkalten gelassen wurde. Dann wurde sie abgesaugt, einige Zeit mit 100 cm³ 50-proz. Alkohol unter Rückfluss ausgekocht und der ungelöste Farbstoff abgesaugt. Er liess sich am besten aus Pyridin-Wasser (1 : 3) umkrystallisieren und wurde bei 140—150° getrocknet.

0,1702 g Subst. gaben 0,0838 g $BaSO_4$

$C_{24}H_{19}O_4N_4SNa$ Ber. S 6,64 Gef. S 6,76%

Der Farbstoff ist schwerlöslich in Wasser, Alkohol oder verd. Natronlauge, besser in Pyridin oder Pyridin-Wasser. Für färberische Versuche ist er zu schwer löslich.

Disulfosäure des o-Aminoazo-p-toluols[1]) (Formel XXX).

40 g o-Aminoazo-p-toluol werden in 200 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad gelöst, mit 17 cm³ konz. Salzsäure versetzt und die ausgeschiedenen Krystalle nach Stehen über Nacht abgesaugt und getrocknet. Das so erhaltene Chlorhydrat ist gelb, während die freie Aminoazo-base dunkel rotbraun ist. (Bei Anwendung von mehr Salzsäure erhält man eine graue Fällung.)

40 g dieses Chlorhydrates werden in 200 g Oleum mit 26% freiem Schwefeltrioxyd eingetragen und zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei nach unseren Versuchen

[1]) *E. Nölting* und *O. N. Witt*, B. **17**, 80 (1884), machen nur kurze Angaben.

die Innentemperatur nicht über 80 bis 85° steigen soll (vgl. weiter unten). Dann wird der Kolben von aussen mit Eis gekühlt und langsam unter Rühren 100 bis 120 g Eisstückchen und Wasser zugegeben, wobei ein Aufschäumen durch entweichenden Chlorwasserstoff (aus der intermediär gebildeten Chlorsulfonsäure) stattfindet. Die Masse ist nun fest geworden und wird auf einer Glassinternutsche durch Absaugen und Abpressen möglichst von der Schwefelsäure befreit und dann auf Ton gestrichen.

Die Reinigung haben wir auf zwei Arten vorgenommen: Eine gute Ausbeute erhält man, wenn man das Produkt in 500 bis 700 cm^3 heissem Wasser löst, mit 20 cm^3 konz. Salzsäure versetzt und durch Einstellen in Eis und Rühren rasch zur Ausscheidung bringt. Die Behandlung wird wiederholt, dann saugt man ab und trocknet bei 100°. Das Produkt ist für alle präparativen Zwecke geeignet.

In den meisten Fällen haben wir eine etwas umständlichere Reinigung über das Bariumsalz ausgeführt. Die rohe Disulfosäure wird in kochendem Wasser gelöst und mit Bariumcarbonat versetzt, bis keine Kohlendioxydentwicklung mehr auftritt. Nach nochmaligem Aufkochen wird vom Bariumsulfat abgesaugt und das Filtrat stark eingedampft. Wenn die Krystallisation einsetzt, lässt man erkalten und saugt das Bariumsalz ab; die Mutterlauge gibt nach weiterem Eindampfen eine zweite Krystallisation. Durch Trocknen bei 110 bis 120° wird das Salz wasserfrei. Zur Gewinnung der freien Sulfosäure wird es in heissem Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt; das Filtrat krystallisiert beim Eindampfen. Die freie Disulfosäure besteht aus grünlich grauen Kryställchen, die in Wasser mit brauner Farbe leicht löslich sind.

Triazol (Formel XXXI) *aus der Disulfosäure des o-Aminoazo-p-toluols.*

Bei einem Sulfonierungsversuch wurde das Gefäss ins Wasserbad eingesenkt, so dass die Temperatur über 85° stieg. Bei der üblichen Aufarbeitung ergab der Zusatz von Eiswasser zunächst keine Krystalle; schliesslich schied sich ein violett gefärbtes Produkt anstelle des normalen grün gefärbten aus. Es wurde ebenfalls ins Bariumsalz verwandelt. Die vom Bariumcarbonat und -sulfat abfiltrierte Lösung (1—1 ½ Liter) erstarrte über Nacht zu einem Brei von gelborange gefärbten Krystallblättchen, die nach Trocknen bei 140° 10 g wogen.

Die verdünnte Lösung zeigt bläuliche Fluoreszenz. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser wurden weisse seidenglänzende Krystallwarzen erhalten, die wieder bei 140° getrocknet wurden.

Wenn man die sicher vorhandenen drei Stickstoffatome zu Grunde legt, geht aus dem gefundenen Atomverhältnis Ba:N:S ~ 2:3:4 hervor, dass zwei weitere Sulfogruppen eingetreten sind und die Tetrasulfosäure als neutrales Bariumsalz vorliegt. Die Substanz kann in Anbetracht ihrer Farblosigkeit keine Aminoazo-verbindung mehr sein. Offenbar ist hier ein substituiertes Benzotriazol (Pseudo-azimid) entstanden, was eine Wegoxydation von zwei Wasserstoffatomen erfordern würde. Solche Körper entstehen

in der o-Reihe erfahrungsgemäss nicht nur bei der Oxydation von o-Amino-azokörpern[1]), sondern auch beim blossen Erhitzen[2]) oder schliesslich sogar spontan in saurer Lösung durch eine Art Disproportionierung[3]). (Andernfalls wäre das entsprechende Dihydrotriazol zu erwarten, doch scheinen Hydroderivate hier nicht bekannt zu sein.)

0,2776 g Subst. gaben 14,5 cm³ N_2 (14°, 740 mm)
0,1796 g Subst. gaben 0,1784 g $BaSO_4$ (S-Best.)
0,2630 g Subst. gaben 0,1316 g $BaSO_4$ (Ba-Best.)

$C_{14}H_9O_{12}N_3S_4Ba_2$, 6 H_2O Ber. N 4,55 S 13,90 Ba 29,79%
Gef. „ 4,73 „ 13,64 „ 29,45%

Reduktion der o-Aminoazo-p-toluol-disulfosäure (XXX).

1. Mit alkalischem Hydrosulfit. 2 g Substanz wurden in einer Mischung von 30 cm³ Alkohol, 17 cm³ Wasser und 17 cm³ 10-proz. Natronlauge unter Kochen gelöst und mit Hydrosulfit bis zur völligen Entfärbung versetzt. Es wurden hierzu 2,7 g Hydrosulfit benötigt. Die filtrierte Lösung enthielt die entsprechende Hydrazoverbindung. An der Luft nahm sie wieder die orange Färbung des Natriumsalzes der Aminoazotoluol-disulfosäure an. Dieses krystallisierte beim Stehen aus und wurde als freie Sulfosäure identifiziert. Ähnlich verlief ein Versuch in rein wässriger Lösung.

2. Titration mit Titantrichlorid. Verwendet wurde ein Präparat von Disulfosäure, welches ohne besondere Reinigung bei 130° getrocknet war. 2 g wurden mit Wasser zu 500 cm³ gelöst und je 50 cm³ nach Zusatz von 5 cm³ reiner konz. Salzsäure mit einem geringen Überschuss von Titantrichloridlösung fünf Minuten gekocht. Dann wurde eine abgemessene überschüssige Menge einer bekannten Methylenblaulösung zugesetzt und die Blaufärbung mit Titantrichlorid zurücktitriert. Nach Abzug des Methylenblau-Wertes ergab sich in drei Versuchen ein Verbrauch von 19,38; 19,95; 19,47 cm³ 0,1-n. Titantrichlorid; ber. 20,76 cm³ für reine Disulfosäure. Das Präparat war also 93,8-prozentig und ist normal titrierbar.

o-Disazo-farbstoff aus o-Aminoazo-p-toluol-disulfosäure und β-Naphtol (Formel XXXII).

Es wurden vier Methoden geprüft, die sich durch die Wahl des Lösungsmittels (Wasser oder Alkohol), die Art der Diazotierung und die Reihenfolge der Zusätze beim Kuppeln unterscheiden; sie sind in der Diss. *A. Courtin* (Basel 1932) beschrieben. Am besten bewährte sich folgende Darstellung:

19,5 g (0,05 Mol) Disulfosäure des o-Aminoazo-p-toluols (Formel XXX) werden in 200 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad gelöst und mit 12,5 cm³ konz. Salzsäure versetzt. Dann wird bei 0° mit einer Lösung von 3,6 g Natriumnitrit in 10 cm³ Wasser diazotiert und eine weitere halbe Stunde gerührt, wobei die Diazopaste wieder auf −10° gekühlt wird. Nun gibt man auf einmal eine Lösung von 7,2 g β-Napthol in 35 cm³ Alkohol hinzu und versetzt dann langsam und tropfenweise mit 17,5 cm³ konz. Natronlauge 40° Bé. Anfänglich bemerkt man nichts; ist aber der grösste Teil der Natronlauge zugegeben, so setzt plötzlich die Kupplung ein. Es entsteht eine tiefrote Lösung; vorübergehend tritt auch meist eine mässige Stickstoff-

[1]) *Th. Zinke*, B. **18**, 3134, 3142 (1885); *F. H. Witt*, B. **45**, 2383 (1912).
[2]) *Charrier*, G. **40**, II. 132 (1910).
[3]) *F. H. Witt*, B. **45**, 2384 (1912).

entwicklung ein, die bei Zugabe des Restes der Natronlauge aufhört. Die Temperatur steigt trotz Kältemischung auf 5°, sie wird unter weiterem Rühren wieder auf − 5° erniedrigt. Die Reaktion soll schwach alkalisch sein. Wenn sich das Reaktionsgemisch langsam wieder auf Zimmertemperatur erwärmt, erstarrt es zu einem dicken roten Krystallbrei, der abgesaugt und getrocknet 27 g wiegt.

Für gewöhnlich ist das Trocknen überflüssig, da der Farbstoff direkt aus einer Mischung von 130 cm³ Alkohol und 80 cm³ Wasser umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 10 g trockene Substanz; sie wird verbessert, wenn man den Farbstoff mit kleinen Portionen 60-proz. Alkohol wiederholt auskocht. Der schön krystallisierte Farbstoff ist ein rotes Pulver, das etwa der Nuance pa 20 in *Ostwald*'s Farbatlas entspricht.

Der Farbstoff war nach der Analyse 83-proz., das Atomverhältnis S:N = 1:1,95 (Ber. 1:2).

0,2236 g Subst. gaben 15,50 cm³ N_2 (12°, 732 mm)
0,1372 g Subst. gaben 0,0922 g $BaSO_4$
$C_{24}H_{18}O_7N_4S_2Na$ (mit 17% H_2O) Ber. N 7,96 S 9,11%
Gef. „ 7,88 „ 9,23%

Der Farbstoff ist nicht substantiv gegen Baumwolle. Eine 6-proz. Färbung auf Wolle in schwefelsaurer Flotte gibt eine orangebraune Färbung, die sich beim Nachchromieren nach braun vertieft. Eine bei 40—65° ausgeführte Färbung auf Seide im essigsauren Bad gab ein Orange. (Der analog gebaute isomere Para-disazo-farbstoff gibt auf Seide ein reines Rot.)

Eine wässrige 0,5-proz. Lösung des Farbstoffs ist ziegelrot und nicht besonders farbstark. Die folgenden Proben wurden mit je 30 cm³ dieser Lösung ausgeführt.

Einwirkung von Säuren: Einige Tropfen Eisessig rufen in der Kälte keine Veränderung hervor. 0,5 bis 1 cm³ konz. Salzsäure bewirken schon in der Kälte einen Übergang nach dunkelrot, dann hellbraun, wobei ein feiner dunkler Niederschlag ausfällt. Einstündiges Kochen mit 4 Tropfen 10-proz. Schwefelsäure gibt eine dunkel kirschrote Färbung ohne Niederschlag, beim Neutralisieren annähernd reversibel.

Einwirkung von Alkalien: Einige Tropfen 10-proz. Natronlauge rufen eine intensive dunkel kirschrote Färbung hervor, doch wird auch beim kurzen Kochen keine eigentliche Zersetzung beobachtet. Die Färbung ist beim Neutralisieren annähernd reversibel.

Kochen: Eine weitere Probe wurde ohne Zusatz eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach ½ Std. zeigten sich an der Kolbenwand die ersten Spuren des dunklen Zersetzungskörpers, dessen Menge weiterhin zunahm, indem auch die Lösung dunkler wurde. Die Erscheinungen sind also ähnlich wie bei der Behandlung mit Säuren, treten aber langsamer ein. Bei 2½-stündigem Kochen mit Alkohol unter Rückfluss war keine Zersetzung zu bemerken.

Reduktion des Farbstoffs (XXXII) *aus o-Aminoazo-p-toluol-disulfosäure und β-Naphtol.*

1. Versuch mit Schwefelwasserstoff[1]). In eine siedende alkoholische Lösung des Farbstoffs wurde 10 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Beim Erkalten

[1]) Ausgeführt mit Rücksicht auf eine Beobachtung von *R. Stollé*, B. **59**, 1742 (1926).

schied sich über Nacht Schwefel in Nadeln aus. Das Filtrat hinterliess eine zähe braune Schmiere, aus der keine Krystalle zu erhalten waren.

2. Versuch mit Phenylhydrazin. 2 g Farbstoff wurden in 50 cm³ Alkohol und 30 cm³ Wasser gelöst und mit 0,6 g Phenylhydrazin versetzt, d. h. einer Menge, die zur Reduktion beider Azogruppen in die Hydrazostufe genügen sollten. Bei zweistündigem Kochen unter Rückfluss wurde die Lösung dunkler, doch wurde beim Einengen nur eine plastische braune Masse erhalten.

3. Versuch mit alkalischer Glucose. Eine Messerspitze Farbstoff wurde im Reagensglas in wässrigem Alkohol gelöst und mit wenig verd. Natronlauge versetzt, wobei der erwähnte Umschlag nach tiefrot eintrat. Auf Zusatz von Glucose trat beim Erwärmen eine bedeutende Aufhellung ein, und zwar wurde die Lösung heller als sie anfänglich in neutralem Zustand gewesen war. Es trat also Reduktion ein, doch wurde das Produkt nicht näher untersucht, da die im folgenden beschriebene Hydrosulfit-Behandlung bessere Resultate ergab.

4. Reduktion mit Hydrosulfit in alkalischer wässrig-alkoholischer Lösung. 2 g Farbstoff wurden mit 30 cm³ Alkohol und 17 cm³ Wasser unter Zusatz von 16 cm³ 10-proz. Natronlauge am Rückflusskühler kochend gelöst; dazu gab man in kleinen Portionen 2,3 g Natriumhydrosulfit, bis die Lösung orangegelb wurde. Nachdem anorganische Salze abfiltriert waren, schied das Filtrat einen voluminösen Brei von gelben feinen Nädelchen aus, deren Menge aber meist nur 0,1 g betrug. Sie liessen sich aus 50-proz. Alkohol umkrystallisieren, aber trotz der Analyse noch nicht aufklären. (Durch gleichartige Reduktion von o-Aminoazo-p-toluol-disulfosäure wurden sie nicht erhalten).

Die Mutterlauge wurde zur Entfernung des Alkohols auf die Hälfte abdestilliert, mit dem doppelten Volum Wasser versetzt und mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert. Es fielen silberglänzende Kryställchen aus, die nach Waschen mit Wasser bei ungefähr 175° unter Zersetzung schmolzen und sich als 1-Amino-2-naphtol erwiesen. Sie waren unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig oder Natronlauge; die alkalische Lösung färbte sich rasch dunkel. Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid wurde das Diacetylderivat vom Smp. 203° (Lit. 206°), durch alkalische Benzoylierung das Dibenzoyl-derivat vom Smp. 229° (Lit. 226,5° und 235,5°) erhalten. Letzteres wurde analysiert.

0,1790 g Subst. gaben 6,05 cm³ N_2 (12°, 736,5 mm)

$C_{24}H_{17}O_3N$ Ber. N 3,82 Gef. N 3,87%

Nachdem das Amino-napthol aus der Lösung entfernt war, konnte im Filtrat durch stärkeres Ansäuern noch die 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure ausgefällt und durch die bekannten Reaktionen (Naphtochinon-sulfosäure und Anilido-naphtochinon) nachgewiesen werden.

5. Die Reduktion mit Hydrosulfit in alkalisch-wässriger Lösung verlief ähnlich wie die vorher beschriebene, nur dass das Abdestillieren des Alkohols und das Eindampfen wegfiel. Es wurden 0,1 g gelbe Nadeln und beim Ansäuern 0,35 g 1-Amino-2-naphtol gefunden. Darauf wurde dann Filtrat auf 15 cm³ eingeengt und mit reichlicher Alkoholzugabe die anorganischen Salze ausgefällt. Beim erneuten Ein-

dampfen blieb eine verschmierte Krystallmasse zurück, die auf Zusatz von starker Salzsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure überging; letztere wurde wie vorher identifiziert.

6. Titration des Farbstoffs mit Titantrichlorid. Das verwendete Präparat war durch eine Schwefelbestimmung als 89,3-proz. ermittelt worden. Bei der Titration mit Titantrichlorid in stark saurer Lösung wurden zunächst niedrige Werte gefunden. Dies beruht auf der Selbstzersetzung der sauren Lösung; auch in der Literatur[1]) wird in ähnlichen Fällen die saure Reduktion als anormal bezeichnet (Azimidbildung). Es wurde daher zunächst auf den üblichen Salzsäure-Zusatz verzichtet. Um die Acidität der an sich schon sauren Titanlösung noch mehr abzustumpfen, wurde in Gegenwart von 10 cm³ 20-proz. Seignettesalzlösung mit einem starken Überschuss von Titantrichlorid 5 Min. gekocht. Erst dann wurden 5 cm³ konz. Salzsäure und eine überschüssige Menge bekannter Methylenblaulösung zugesetzt und die blaue Lösung mit Titanlösung zurücktitriert. Die so erhaltenen Werte erwiesen den Farbstoff als 89,2- bis 89,9-proz., was mit der oben gemachten Angabe übereinstimmt.

Zersetzung des o-Disazo-farbstoffs XXXII (aus o-Aminoazo-p-toluol-disulfosäure und β-Naphtol) durch Säure.

Wie bereits erwähnt, verändert der Farbstoff beim Kochen mit Salzsäure seine Nuance. Um die Art dieser Veränderung näher zu studieren, wurden 3 g Farbstoff in 150 cm³ kochendem Wasser gelöst, mit 10 cm³ konz. Salzsäure versetzt und 10 Minuten gekocht. Als nun der Kolben unter Umschütteln in Eiswasser gekühlt wurde, schied sich ein dunkler Körper („Substanz A") ab, der weiter unten behandelt wird.

Das Filtrat wurde auf ein Drittel eingedampft, mit der gleichen Menge konz. Salzsäure versetzt und mit Eis gekühlt. Es schied sich ein zunächst noch rötlich gefärbter Krystallbrei aus. Dieser wurde in heissem Wasser gelöst und mehrmals mit frischer Tierkohle gekocht, das Filtrat eingeengt und mit Salzsäure unter Kühlung zur Krystallisation gebracht. Nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus Wasser-Salzsäure war die Substanz schneeweiss. Sie wurde zunächst im Exsikkator und erst dann bei 120° getrocknet, da sie sonst im Krystallwasser schmilzt. Durch das Trocknen wird sie etwas gelblich und sehr hygroskopisch.

Nach der Analyse liegt die Disulfosäure des 2-Tolyl-5-methyl-benzotriazols (Formel XXXIV), d. h. ein „Pseudoazimid" (mit 1 Mol H_2O) vor.

[1]) *Th. Zincke* und *A. Th. Lawson*, B. **20**, 1178 (1887).

Als charakteristisches Atomverhältnis wurde gefunden S:N = 2:2,97; ber. 2:3.

0,1998 g Subst. gaben 18,00 cm³ N_2 (9°, 724 mm)
0,2084 g Subst. gaben 0,2402 g $BaSO_4$

$C_{14}H_{13}O_6N_3S_2$, H_2O Ber. N 10,47 S 15,89%
Gef. „ 10,36 „ 15,83%

Der oben beschriebene dunkle Körper (Substanz A) musste die Naphtolkomponente in irgend einer Form enthalten. Es liessen sich drei Substanzen daraus erhalten:

Das Rohprodukt löst sich in verd. Natronlauge mit dunkelbrauner Farbe, die an der Luft rasch dunkelgrün und dann langsam orange wird. (Übergang von 1,2-Dioxy-naphtalin in Tetraoxydinaphtyl (XXXVI) und weiter in Oxy-naphtochinon; vgl. den theoretischen Teil.) Zur Isolierung eignet sich aber diese alkalische Behandlung wegen der kleinen Substanzmenge nicht. Die dunkle Substanz (etwa 1 g) wurde vielmehr zum Zwecke der Acetylierung mit 10 bis 15 cm³ Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von 2 g wasserfreiem Natriumacetat 15 Minuten gekocht. Schon beim Zusatz von Natriumacetat fiel eine organische Substanz (1) aus, die sich der Acetylierung entzog. Nach Abkühlung des Acetylierungsgemisches auf 60° wurde durch allmählichen Zusatz von 10 cm³ Wasser das Essigsäure-anhydrid zerlegt und das Natriumacetat gelöst. Die Substanz (1) liess sich nach Erkalten abfiltrieren.

Aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von Wasser eine gelbgrüne Substanz aus, die abgesaugt und wieder in zwei Körper zerlegt wurde. Sie wurde mit 20 cm³ Alkohol ausgekocht und wieder filtriert. Auf dem Filter blieben 0,15 g grauweisses Pulver (Substanz 2) zurück; das alkoholische Filtrat gab beim Fällen mit Wasser eine Substanz 3.

Substanz 1 wog 0,3 g, war nicht acetyliert und enthielt neben Stickstoff auch Schwefel, musste also neben der Naphtolkomponente wenigstens einen der sulfonierten Benzolreste enthalten. Sie wurde aus 20 cm³ 50-proz. Alkohol umkrystallisiert, wobei blass orangegelbe verfilzte Nadeln erhalten wurden, die bei 130° getrocknet wurden.

2,838 mg Subst. gaben 0,183 cm³ N_2 (21°, 752 mm)
11,593 mg Subst. gaben 7,350 mg $BaSO_4$

$C_{17}H_{13}O_4N_2SNa$ Ber. N 7,69 S 8,81%
Gef. „ 7,41 „ 8,71%

Das Atomverhältnis S:N ist genau 1:2. Da der ursprüngliche Farbstoff nur zwei Sulfogruppen enthielt (in jedem Benzolkern eine), kommen für dieses Spaltprodukt 1 oder 2 Schwefelatome in Betracht, was 2 bzw. 4 Stickstoffatomen entspricht. Bei Annahme von 2 S und 4 N müsste das ganze Skelett erhalten geblieben sein; dann wären aber die gefundenen Werte nur durch einen abnorm grossen Krystallwassergehalt erklärlich. Dieser ist aber nicht vorhanden, da die Substanz bei 130° getrocknet war und bei stärkerem Erhitzen keine Veränderung zeigte, also wahrscheinlich wasserfrei ist. Demnach bleibt nur die Annahme von 1 S und 2 N, was auf Anwesenheit von einem Benzol- und einem Naphtalinkern hinweist. Die Werte stimmen auf ein Sulfosalz des Toluol-azo-naphtols, doch ist die Substanz für einen Oxy-azokörper zu hell. Die Formel soll daher nur das ungefähre Skelett wiedergeben.

Substanz 2 ist ein Acetylderivat. Die 0,15 g Substanz wurden aus 100 cm³ heissem Alkohol umkrystallisiert und schmolzen dann

bei 137° (ab 128° Sintern). Da weder Stickstoff noch Schwefel vorhanden sind, kann nur die Naphtalinkomponente, und zwar in entazotierter Form, vorliegen. Da das Diacetyl-1,2-dioxy-naphtalin schon bei 104° schmilzt, ist an seiner Stelle das Tetra-acetylderivat des Tetra-oxy-dinaphtyls (Formel XXXVII) zu erwarten, dessen Bildung hier vorauszusehen ist[1]), und auf das die Analyse genügend stimmt. *F. Strauss, O. Bernoully* und *P. Mautner*[1]) fanden bei 137° einen Erweichungspunkt mit folgendem unscharfem Schmelzen. Demnach kann kein Zweifel an der Identität sein; nur waren unsere aus kleinen Materialmengen isolierten Präparate nicht ganz so rein wie diejenigen der genannten Forscher.

4,390 mg Subst. gaben 11,045 mg CO_2 und 1,795 mg H_2O

$C_{28}H_{22}O_8$ Ber. C 69,11 H 4,56%
Gef. „ 68,62 „ 4,59%

Substanz 3 wurde aus 50-proz. Alkohol und dann zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag dann scharf bei 178°. Offenbar lag hier das freie (nicht acetylierte) Tetra-oxy-dinaphtyl (XXXVI) vor. *Stenhouse* und *Groves*[2]) fanden den Smp. 176—178°; spätere Beobachter fanden höhere Schmelzpunkte.

B) Nitrosobenzol-Methode.

o-Disazo-verbindung aus o-Aminoazo-p-toluol und Nitrosobenzol (Formel XXIII).

4,2 g o-Aminoazo-p-toluol werden in 20 cm³ Eisessig auf dem Wasserbad gelöst; dazu gibt man eine Lösung von 2 g Nitroso-benzol in 20 cm³ Alkohol. Nachdem man noch 2 g Natrium-acetat zugegeben hat, wird die Mischung noch 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Dann setzt man 5 cm³ Wasser zu, lässt erkalten und kühlt schliesslich mit Eis. Am Boden sammelt sich eine harzige Masse an, die im Lauf von mehreren Stunden krystallisiert erstarrt. Zur Reinigung wird sie zweimal aus je 20 cm³ abs. Alkohol umkrystallisiert. Der so erhaltene auxochromlose Farbstoff besteht aus schönen bordeauxroten Krystallblättchen vom Smp. 85°.

5,07 mg Subst. gaben 14,15 mg CO_2 und 2,58 mg H_2O
0,1494 gaben 23,6 cm³ N_2 (15°, 735 mm)

$C_{20}H_{18}N_4$ Ber. C 76,39 H 5,77 N 17,84%
Gef. „ 76,12 „ 5,69 „ 17,83%

C) Die Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode zur Darstellung auxochromloser oder methoxyl-haltiger Verbindungen.

(mit *E. Merz* bearbeitet.)

Farbstoffe aus Orange II.

Bezüglich der Darstellung des Hydrazo-azofarbstoffs X und seiner Oxydation zum Disazo-farbstoff XI können wir alle Angaben von *H. Bucherer* und *F. Stickel*[3])

[1]) A. **444**, 170 (1925). [2]) A. **194**, 208 (1878). [3]) J. pr. [2] **110**, 312 ff. (1925).

bestätigen. Das Endprodukt wurde nach Umkrystallisieren aus 80-proz. Alkohol durch eine Schwefelbestimmung als rein bestätigt. X ist als Pulver rot, in Wasser mit oranger Farbe ziemlich schwer löslich; XI ist als Pulver hellbraun, in Lösung matter orange als X.

Der Hydrazo-azofarbstoff wurde vor der Titration mit Titantrichlorid wegen seiner Empfindlichkeit gegen Luft nicht umkrystallisiert. Bei Zugabe eines dreifachen Titan-Überschusses und Rücktitration mit Methylenblau wurden nur etwa 1,5 Atome Wasserstoff verbraucht, bei direkter Titration in 50-proz. Alkohol 1,4 Atome. Dieses Minus gegenüber der berechneten Menge (6 Atome) ist begreiflich, da die Hydrazo-azofarbstoffe durch Säure in Semidine oder Azine umgelagert werden können. Das Arbeiten in verd. Alkohol war nötig, weil die heisse wässrige Lösung beim Ansäuern dunkle unlösliche Produkte abscheidet[1]), welche nur langsam von Titantrichlorid angegriffen werden. In verd. Alkohol bleiben sie mit rotvioletter Farbe in Lösung.

Der hellbraune Disazo-farbstoff (XI) liess sich in der gewöhnlichen Weise überhaupt nicht titrieren und gab wechselnde Werte zwischen 0,8 und 1,5 Atomen Wasserstoff.

Nachdem wir dann bei auxochromhaltigen Farbstoffen gute Resultate in schwach weinsaurer Lösung erhalten hatten, wurden die Erfahrungen auf den vorliegenden Fall übertragen. Die Anwendung von Seignettesalz und schliesslich sogar die sodaalkalische Reduktion mit nachträglichem Ansäuern gaben zwar wesentlich höhere, u. a. auch ungefähr stimmende Werte, doch war die Streuung so gross, dass man nicht von einer Titration sprechen kann. Vielleicht hängt das mit dem Mangel an Auxochrom zusammen, der oft die Titration beeinträchtigt.

Anwendung der Bisulfit-Phenylhydrazin-Reaktion auf den Monoazofarbstoff Sulfanilsäure → Schäffer-Säure.

33 g des umkrystallisierten Monoazo-farbstoffs XVII, der aus Diazo-sulfanilsäure durch Kupplung mit *Schäffer*-Säure dargestellt wird, werden auf dem Wasserbad in 190 cm³ technischer Natriumbisulfitlösung gelöst, mit 8 g Phenylhydrazin versetzt und weiter 10 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Es entsteht das Bisulfit-Additionsprodukt des Hydrazo-azo-farbstoffs XVIII (ähnlich wie Formel IX). Die Reaktion ist beendet, wenn eine mit Natronlauge versetzte Tüpfelprobe keine Orangefärbung mehr ergibt; das fertige Additionsprodukt wird nämlich nur durch heisse Natronlauge zerlegt.

Die erkaltete krystallinische Masse wird mit 140 cm³ Wasser versetzt und bis zur Lösung Dampf eingeleitet; dann gibt man langsam 100 cm³ konz. Schwefelsäure hinzu. Man leitet etwa eine halbe Stunde lang Dampf ein, bis im Auslauf einer Tüpfelprobe kein gelber Niederschlag (Bisulfit-Anlagerungsprodukt) mehr zu erkennen ist.

Nach raschem Abkühlen wird der auskrystallisierte Hydrazo-azo-farbstoff (XVIII) abfiltriert, mit Kochsalzlösung gewaschen und das rote Pulver auf Ton im Exsikkator getrocknet. Er hat eine tiefer rote Farbe als Farbstoff X. Mit Salzsäure gibt er auch eine Violettfärbung.

[1]) Diese sind wohl identisch mit dem violetten Produkt, welches sich nach *Bucherer* und *Stickel* bei der Tüpfelprobe mit konz. Salzsäure bildet, und dessen Verschwinden bei der Oxydation zum Disazokörper als geeignetes Kriterium benutzt wird.

Zur Überführung in den Disazo-farbstoff XIX wird die gesamte Menge in einem halben Liter heissem Wasser gelöst, filtriert und mit 50 cm³ konz. Natronlauge versetzt, worauf unter weiterem Erwärmen auf dem Wasserbade Luft eingeleitet wird. Das Ende der Reaktion wird daran erkannt, dass eine Tüpfelprobe mit Salzsäure nicht mehr violett wird, sondern unverändert (rot) bleibt. Der Disazo-farbstoff ist ein rosastichig hellbraunes Pulver.

Auch bei diesen Verbindungen gab die saure Titration mit Titantrichlorid aus den vorher angegebenen Gründen nur Bruchteile der berechneten Werte.

Anwendung der Bisulfit-Phenylhydrazin-Reaktion auf den Monoazofarbstoff o-Anisidin → Schäffer-Säure.

12,3 g o-Anisidin (0,1 Mol) werden mit 30 cm³ heissem Wasser verrührt und in dünnem Strahl 25 cm³ konz. Salzsäure unter Rühren hinzugegeben, erkalten gelassen und mit Eis auf 0° gestellt; dann wird mit 7 g Natriumnitrit in 35 cm³ Wasser bei 0—5° diazotiert.

Die Diazolösung wird unter starkem Rühren in dünnem Strahl zu einer eiskalten filtrierten Lösung von 27,2 g 86-proz. *Schäffer*-Salz in 300 cm³ Wasser und 25 g Soda zugegeben. Sofort fällt der rote Farbstoff aus. Nach einstündigem Rühren wird die meist gallertartige Masse zum Kochen erhitzt und durch allmählichen Zusatz von 250 g Kochsalz ausgesalzen; nach Erkalten wird der pulvrige Farbstoff XL abgesaugt und getrocknet.

19 g dieses Farbstoffs werden mit 130 cm³ technischer Bisulfitlösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich die Bisulfitverbindung gebildet hat. Darauf gibt man 6 g Phenylhydrazin zu und erhitzt weitere 6 Stunden. Mittels der Tüpfelprobe lässt sich dann keine Bisulfitverbindung des ursprünglichen Farbstoffs mehr nachweisen. Die Bisulfitverbindung des entstandenen Hydrazo-azo-farbstoffs (XLI) wird in 350 cm³ heissem Wasser gelöst, mit 70 cm³ konz. Natronlauge versetzt und dann durch halbstündiges Einleiten von Dampf unter Abspaltung von Sulfit zerlegt. Falls der Hydrazo-azo-farbstoff (XLI) harzig ausfällt, wird er nochmals in heissem Wasser gelöst und mit 10 g Kochsalz pro 100 cm³ Lösung ausgesalzen. Der Farbstoff bildet ein rotes Pulver; seine Lösung gibt mit konz. Salzsäure eine rotviolette Färbung.

Will man weiter den Disazo-farbstoff (XLII) herstellen, so löst man den Hydrazo-azo-farbstoff noch als Paste in 750 cm³ heissem Wasser, filtriert nach Bedarf und leitet nach Zusatz von 50 cm³ konz. Natronlauge auf dem Wasserbad längere Zeit (bis 17 Stunden) Luft ein, bis mit der Tüpfelprobe kein Hydro-azo-farbstoff mehr nachgewiesen werden kann. Nach Erkalten wird der auskrystallisierte Disazo-farbstoff abgesaugt und auf Ton getrocknet. Er ist stumpf hellbraun; seine Lösung gibt mit Salzsäure nur eine schwache Gelbfärbung.

Löslichkeit der beschriebenen Farbstoffe.

Von den untersuchten 6 Farbstoffen dieser Gruppe war XLII am schwersten löslich, indem sich 0,9 g in 600 cm³ Wasser erst beim Kochen lösten. Farbstoff X ist fast ebenso

chwer löslich, XLI etwas leichter; XI und XIX sind leicht löslich, XVIII am leichtesten, chon in der Kälte. Alle Lösungen sind etwas trüb.

Baumwolle wurde von den Lösungen auch in Gegenwart von Glaubersalz nicht angefärbt, sondern höchstens leicht getrübt. Beim Kochen mit Wolle im sauren Bade wurden die Stränge matt bräunlich orange; dass hierbei die Hydrazo-azo-farbstoffe nur wenig stärkere Töne ergaben, mag auf ihrer Oxydation an der Luft beruhen.

D) Auxochrom-haltige Farbstoffe nach der Bisulfit-Phenylhydrazin-Methode.

Acetamino-o-disazo-farbstoff (Formel XLV).

10 g Mono-azofarbstoff XLIII aus p-Amino-acetanilid und *Schäffer*-Säure[1]) werden acht Stunden mit 3,5 g Phenylhydrazin und 100 cm³ technischer Bisulfitlösung auf dem Wasserbad erwärmt. Der erhaltene gelbe Körper XLIV wird abgesaugt. Zur Reinigung wird er in 250 cm³ warmer 5-proz. Essigsäure gelöst und das überschüssige Phenylhydrazin mit etwas Benzaldehyd ausgefällt, wobei ein Farbumschlag von Braun nach Schwarzbraun eintritt. Nachdem das Benzal-phenylhydrazon abfiltriert ist, wird der gelbe Körper (XLIV) wieder mit Natronlauge ausgefällt und aus 120 cm³ 60-proz. Alkohol umkrystallisiert.

Um das Bisulfit wieder von der Azogruppe abzulösen, werden 5 g mit 100 cm³ 5-proz. Natronlauge erwärmt, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Diese wird etwa 10 Minuten auf 90 bis 95° gehalten; dabei erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken roten Brei. Nach dem Abnutschen wird zweimal aus je 50 cm³ 20-proz. Alkohol umkrystallisiert und der Farbstoff (XLV) bei 130° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Er ist ein braunes Pulver, das sich in alkoholhaltigem Wasser mit nicht besonders intensiver rotbrauner Farbe löst.

Dass die ursprüngliche Hydrazogruppe in 2-Stellung zur Azogruppe oxydiert ist, ist nach Analogie anzunehmen und wird durch folgenden Versuch bestätigt. Die wässrige Lösung gibt mit verd. alkalischem Hydroperoxyd keine Farbveränderung; bei Anwesenheit einer Hydrazogruppe müsste eine solche infolge Oxydation eintreten. Wohl aber tritt beim Erwärmen mit alkalischer Glucose eine Farbvertiefung ein, welche auf der bekannten Reduktion eines Disazokörpers zum tieferfarbigen Hydrazo-azokörper beruht. Verd. Alkali allein bewirkt keine Veränderung.

0,1160 g Subst. gaben 14,1 cm³ N_2 (13°, 760 mm)

$C_{24}H_{18}O_4N_5SNa$ Ber. N 14,14 Gef. N 14,03%

Zum Nachweis der Acetylgruppe wurde eine Probe mit kochender Natronlauge verseift und nach Zusatz von Schwefelsäure die Essigsäure abdestilliert. Das saure Destillat hinterliess nach Neutralisation mit Natronlauge und Eindampfen Natriumacetat, das durch die Kakodylprobe und den Geruch nach Essigsäure beim Verreiben mit Bisulfat nachgewiesen wurde.

[1]) Darstellung analog dem ähnlichen Farbstoff mit 1-Naphtol-4-sulfosäure; vgl. *Schultz*' Farbstoff-Tabellen VII. Aufl. No. 312 und B. **15**, 2826 (1882). Beim Aussalzen in der Kälte fällt der Farbstoff zunächst schleimig aus. Wird die Reaktionsmasse auf 70° erwärmt, so wird das Produkt pulvrig und kann nach Erkalten als bordeauxrote Paste leicht abgesaugt und aus 60-proz. Alkohol umkrystallisiert werden. Vgl. Diss. *A. Courtin*, Basel (1932).

Mono-azofarbstoff p-Phenylen-diamin → Schäffer-Säure[1]) (Formel XLVI).

Der durch Kupplung von 15 g p-Amino-acetanilid mit der entsprechenden Menge *Schäffer*-Säure erhaltene und abgesaugte Farbstoffteig (Formel XLV) wird verseift, indem man ihn mit 500 g Wasser und 55 cm³ Natronlauge von 40° Bé. vermischt und 2½ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die noch heisse Lösung wird vorsichtig mit 150 g festem Kochsalz ausgesalzen. Beim Erkalten fällt der Farbstoff in dunkeln glänzenden Krystallen aus, die sich in Wasser dunkelrot lösen.

Gelber Körper (Formel XLVII).

40 g Farbstoff p-Phenylen-diamin → *Schäffer*-Säure (voriges Präparat) werden mit 400 cm³ technischer Bisulfitlösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann 14 g Phenylhydrazin zugegeben und weitere 9 Stunden auf dem Wasserbad gelassen. Dabei entsteht ein zunächst noch orangeroter Krystallbrei, der nach völligem Erkalten abgenutscht wird. Für präparative Zwecke wird das verlustreiche Umkrystallisieren vermieden und die Paste nur durch zweimaliges Anteigen mit Wasser und Abnutschen gereinigt, wodurch sie gelb wird. Die Ausbeute beträgt 25 g. Analysenpräparate wurden durch rasches Umkrystallisieren aus 600 cm³ heissem Wasser erhalten, doch sank hierbei die Ausbeute auf 10 g.

Die Substanz ist gelb. Bei 90° wird sie rasch gelbgrün; daher wurde sie nur 15 Minuten im Trockenschrank auf 50° erwärmt und im Vakuum über Calciumchlorid aufbewahrt. Sie enthielt dann noch 3 Mol Krystallwasser.

0,1598 g Subst. gaben 16,8 cm³ N_2 (14°, 766 mm)
0,1862 g Subst. gaben 0,1468 g $BaSO_4$
0,3076 g Subst. gaben 0,0304 g Na_2SO_4

$C_{22}H_{20}O_6N_5S_2Na$, $3H_2O$ Ber. N 11,84 S 10,85 Na 3,89%
Gef. „ 12,08 „ 10,83 „ 3.89%

Es liegt also ein Mono-natriumsalz vor; die andere Sulfogruppe ist durch die Aminogruppe gebunden.

An der Luft und beim Erwärmen färbt sich der gelbe Körper infolge von Oxydation grün. Durch Reduktionsmittel, z. B. Kochen mit Natriumbisulfitlösung, wird die gelbe Farbe wieder hergestellt.

Überführung des gelben Körpers (XLVII) *in den p-Oxy-o-disazofarbstoff* (IL).

Zur Abspaltung des an die Azogruppe gebundenen Bisulfits muss der gelbe Körper mit verdünnter Natronlauge erwärmt werden; Soda oder Ammoniak sind nicht genügend wirksam. Gleichzeitig wird die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt und die Hydrazogruppe an der Luft zur Azogruppe oxydiert. Um eine weitergehende Zersetzung unter Stickstoffentwicklung, die hier leicht eintritt, ein-

[1]) Analogiefälle B. **17**, 344 (1884); *Schultz*' Farbstoff-Tabellen VII. Aufl. No. 312.

zuschränken, wurden Versuche bei 90° und 70° ausgeführt; erstere verliefen günstiger, da bei 20 Minuten langem Erwärmen auf 70° neben dem neuen Produkt auch eine wesentliche Menge gelbes Ausgangsmaterial (wahrscheinlich jetzt als Dinatriumsalz) zurückerhalten wurde.

5 g gelber Körper werden mit 100 cm³ 5-proz. Natronlauge auf 90° erwärmt. Langsam tritt Lösung mit tiefroter Farbe ein. Bei 70° ist bereits alles gelöst, und nachdem die Temperatur auf 90° gestiegen ist, beginnt nach etwa zwei Minuten ein roter Körper auszufallen. Man lässt noch etwa 10 Minuten bei 90°, wobei eine schwache Stickstoffentwicklung auftritt, und saugt nach dem Erkalten ab. (Untersuchung des Filtrats vgl. weiter unten.)

Die rote Paste wird mit 60 cm³ 50-proz. Alkohol ausgekocht und von einer kleinen Menge eines hellroten schwerlöslichen Nebenproduktes abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisieren 0,4 g glänzende, leuchtend rote Blättchen aus, die nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Nach einstündigem Erwärmen auf 100° sind sie gewichtskonstant.

3,98 mg Subst. gaben 8,20 mg CO_2 und 1,31 mg H_2O
0,1340 g Subst. gaben 14,3 cm³ N_2 (14°, 738 mm)
0,1214 g Subst. gaben 0,0616 g $BaSO_4$

$C_{22}H_{15}O_4N_4SNa$ Ber. C 58,12 H 3,33 N 12,34 S 7,06%
Gef. „ 56,19 „ 3,68 „ 12,12 „ 6,97%

Abgesehen von dem zu niedrig gefundenen Kohlenstoff stimmen alle Werte auf die wasserfreie Formel. Das Atomverhältnis ist S:N:O = 0,25:1:1,07 oder ungefähr 1:4:4, sodass auf eine Sulfogruppe nur vier Stickstoffatome vorhanden sind, aber anstatt des fünften ein neues Sauerstoffatom eingetreten ist. Eine weitere Bestätigung der Struktur ergeben die nächsten Präparate.

Die erfolgte Oxydation der Hydrazo- zur Azogruppe ergibt sich wieder aus folgender Probe: Die Lösung in (pyridinhaltigem) Wasser gibt mit verdünntem alkalischem Hydroperoxyd keine Farbveränderung, wohl aber eine Farbvertiefung beim Erwärmen mit alkalischer Glucose.

Der Farbstoff ist nicht substantiv gegen Baumwolle, zieht aber auf Wolle schon beim Zusatz weniger Tropfen 10-proz. Essigsäure fast vollständig auf. Die orangefarbene Ausfärbung sieht einer Färbung mit Orange II (Mono-azofarbstoff aus Sulfanilsäure und β-Naphtol) sehr ähnlich.

Acetyl-derivat. 2 g Farbstoff werden mit Essigsäure-anhydrid überschichtet und unter Umschwenken langsam soviel Schwefelsäure zugetropft, bis die violette Farbe verschwindet und das gelbe Acetylderivat ausfällt. Nach 30 Min. wird in Wasser gegossen und der Niederschlag nach einigen Stunden abgenutscht. Er wird in 150 cm³ 50-proz. Alkohol heiss gelöst und nach dem Filtrieren mit 10 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Beim Erkalten fallen 1,5 g grünlich gelbe Kryställchen aus, die bei 120° getrocknet werden. Sie enthielten 11,61 % Stickstoff, während die Formel $C_{24}H_{18}O_5N_4S$ 11,82% erfordert.

Wir haben bei der Gewinnung des roten Oxy-o-disazo-farbstoffs auch eine Aufklärung der reichlich vorhandenen Nebenprodukte versucht. Das alkalisch-wässrige Filtrat, welches nach Absaugen des roten Farbstoffs verblieb, wurde ausgesalzen und die gefällte tiefrote schmierige Paste in etwas Wasser gelöst. Durch verdünnte Essigsäure

liess sich ein rotstichig schwarzes körniges Pulver fällen, das wir unter dem Gesichtspunkt untersuchten, ob hier der „normal" zu erwartende Amino-disazo-farbstoff XLVIII vorliegen könnte. Das Produkt wurde teils durch Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol, teils durch Umfällen aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gereinigt und war dann mikrokrystallin. Es wurde bei 130° zur Konstanz getrocknet und enthielt nach der Analyse 8,05% Schwefel und 15,12 bzw. 15,39% Stickstoff, während ein Amino-disazofarbstoff (Formel XLVIII) 7,24 % Schwefel und 16.24% Stickstoff erfordert. Das Produkt nähert sich also einigermassen der Aminoformel, doch sollen keine Schlüsse auf die Konstitution gezogen werden.

Versuche mit dem Farbstoff aus p-Aminophenol und Schäffer-Säure (Formeln L → LI → IL).

5,5 g p-Aminophenol wurden in einer Mischung von 12 cm³ konz. Salzsäure und 50 cm³ Eiswasser suspendiert und mit einer Lösung von 3,5 Natriumnitrit in 10 cm³ Wasser bei 0° diazotiert.

Für die Kupplung wurden 20 g *Schäffer*-Salz (68-proz.) in 150 cm³ Wasser und 15 cm³ Natronlauge von 40° Bé gelöst und auf — 3° gekühlt. Beim Zugeben der Diazolösung stieg die Temperatur auf 0°. Durch eine gute Kältemischung sorgte man dafür, dass die Flüssigkeit bis zum Festwerden, d. h. auf etwa —5° abgekühlt wurde. Trotzdem trat eine Stickstoffentwicklung auf; offenbar verläuft die Kupplung langsam, sodass eine wesentliche Zersetzung nicht zu vermeiden war. Das Gemisch wurde drei weitere Stunden stark gekühlt und über Nacht bei Zimmertemperatur belassen. Am andern Tag wurde die tief violettbraune Lösung mit Essigsäure angesäuert und der unreine Farbstoff L als dunkle harzige Masse ausgesalzen.

Der Farbstoff war schwer zu reinigen, ergab aber auch ohnedies bei der Bisulfit-Phenylhydrazin-Reaktion die erwarteten Produkte. Die Masse wurde mit 200 cm³ technischer Bisulfitlösung und 7 g Phenylhydrazin 9 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei wurde ein gelber plastischer Körper (LI) erhalten, der gleich weiter verarbeitet wurde.

Er wurde mit 100 cm³ 5-proz. Natronlauge auf 90° erwärmt und 20 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Dabei fielen langsam rote Krystalle aus, die sich nach dem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol als identisch mit dem p-Oxy-o-disazo-farbstoff (IL) erwiesen. (Aussehen, Löslichkeit, Art des Krystallisierens, tiefrote Lösung in konz. Schwefelsäure, am oberen Rand allmählich violett werdend; Eingiessen in Wasser gibt violette Färbung; Acetylderivat.)

Versuche mit dem Farbstoff aus O-Acetyl-p-aminophenol und Schäffer-Salz (Formeln LII → IL).

Das O-Acetyl-p-aminophenol wurde nach den Angaben von *L. Galatis* dargestellt[1]). Experimentell ist dazu zu bemerken, dass man das Benzal-p-aminophenol, welches sich in kalter 20-proz. Natronlauge nicht glatt löst, zweckmässig zunächst mit 5 cm³ Pyridin-Wasser (1 : 1) verreibt und dann erst die Natronlauge zugibt. Nach erfolgter alkalischer Acetylierung und Abspaltung der Benzalgruppe mit Schwefelsäure liefert die Destillation im Vakuum wohl ein weisses Produkt, doch findet anscheinend teilweise Zersetzung statt, da das Destillat von neuem freies p-Aminophenol enthält, das durch Umkrystallisieren abzutrennen ist. Ausserdem gibt die Destillation zur Hälfte einen dunklen harzigen Rückstand. Wir haben daher teilweise auf die Destillation verzichtet und nur aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert.

7,5 g O-Acetyl-p-aminophenol werden in 100 cm³ 5-proz. Salzsäure bei Zimmertemperatur gelöst, bei 0° mit 10 cm³ 5-n. Natriumnitritlösung diazotiert und in eine Lösung von 20 g *Schäffer*-Salz

[1]) B. **59**, 848 (1926).

(69-proz.) in 60 cm³ Wasser und 40 cm³ 10-proz. Natronlauge bei 0° eingegossen. Die Kupplung tritt sofort ein und es fällt der ziegelrote Farbstoff LII aus. Man setzt noch etwas verdünnte Natronlauge zu, bis Kongopapier nicht mehr gebläut wird. Eine schwache Stickstoffentwicklung liess sich nicht vermeiden. Nach einer Stunde wird die Farbpaste abgesaugt, mit Alkohol angeteigt und nach nochmaligem Absaugen im Exsikkator getrocknet. Die Ausbeute beträgt 15 g.

Bisulfit-Phenylhydrazin-Reaktion: 10 g Farbstoff werden mit 100 cm³ technischer Bisulfitlösung und 3,5 g Phenylhydrazin 8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Innerhalb einer halben Stunde tritt bereits Lösung mit roter Farbe ein; weiterhin wird die Lösung immer gelbstichiger. Nach dem Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem gelben Krystallbrei, der abgesaugt und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen wird. Zur Reinigung wird er in 80 cm³ heissem Wasser gelöst, filtriert und mit 20 cm³ Bisulfitlösung und 20 cm³ Kochsalzlösung versetzt. Beim Erkalten fällt das gelbe Bisulfit-Additionsprodukt der o-Hydrazo-azoverbindung krystallinisch aus (Formel ähnlich wie XLIV).

Verseifung zum p-Oxy-o-disazo-farbstoff IL: Die Abspaltung von Bisulfit, Verseifung der Acetoxygruppe und Oxydation der Hydrazogruppe findet beim Erwärmen mit Natronlauge statt, doch erhielten wir bei den ersten Versuchen infolge von Nebenreaktionen (Abspaltung von Phenylhydrazin?) nur 10% Ausbeute an dem gewünschten Farbstoff. Durch Zerlegung in kleine Portionen und vorsichtiges Arbeiten wurde die Ausbeute auf 25% verbessert.

2 g des gelben Körpers werden in 50 cm³ kochendem Wasser gelöst, mit 20 cm³ 10-proz. Natronlauge versetzt und die Temperatur auf 90° gehalten. Nach ein bis zwei Minuten beginnt sich der Farbstoff abzuscheiden; man lässt dann unter zeitweiligem Umrühren erkalten und erhält nach Absaugen 0,6 g des Farbstoffs IL.

Darstellung des Farbstoffs p-Aminophenol → Schäffer-Säure (Formel L).

Da die direkte Kupplung von diazotiertem p-Aminophenol mit *Schäffer*-Säure kein reines Produkt ergibt, wurde der Farbstoff aus seinem Acetyl-derivat LII durch Verseifen dargestellt. 3 g Farbstoff aus O-Acetyl-p-aminophenol wurden in 100 cm³ 5-proz. Natronlauge gelöst eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf wurde er nach Zugabe von 10 cm³ konz. Natronlauge noch ³/₄ Stunden erwärmt, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit einigen cm³ Kochsalzlösung versetzt, worauf der rote Farbstoff ausfiel. Nach dem Erkalten wurde derselbe abgesaugt und aus 35 cm³ 90-proz. Alkohol umkrystallisiert; er besteht aus leuchtend roten Nädelchen.

Zur Analyse wurden sie bei 100° getrocknet, wobei die Farbe sich vertiefte.

0,0964 g Subst. gaben 6,5 cm³ N_2 (11°, 746 mm)

$C_{16}H_{11}O_4N_2SNa$ Ber. N 8,00 Gef. N 7,85%

E) para-Disazo-farbstoffe.

Disulfosäure des p-Aminoazo-o-toluols.

Das in üblicher Weise bereitete[1]) Chlorhydrat des p-Aminoazo-o-toluols besteht aus glänzenden bräunlich roten Täfelchen und wird aus einer grossen Menge stark verd. Salzsäure umkrystallisiert. Die freie Base, welche durch Verreiben mit verd. Ammoniak erhalten wird, ist anfangs ölig, erstarrt dann und wird aus der dreifachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Da sie noch nicht rein ist, wird sie in der dreifachen Menge Äther aufgenommen und von einer dunklen Verunreinigung abfiltriert. Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die mit Eis gekühlte Ätherlösung wird das Chlorhydrat als rötlich graues Pulver erhalten.

Es wird in die fünffache Menge 26-proz. Oleum ($d^{20^0} = 1{,}935$) eingetragen und zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird unter Eiskühlung die dreifache Menge Eiswasser langsam zugegeben. Nach zwei bis drei Stunden wird filtriert und auf Ton abgepresst. Am andern Tag wird die Disulfosäure in viel siedendem Wasser gelöst und mit Bariumcarbonat neutralisiert. Nach nochmaligem Aufkochen wird vom Bariumsulfat abfiltriert und das Filtrat stark eingedampft, worauf beim Erkalten das Bariumsalz auskrystallisiert. Zur Analyse wird es aus Wasser umkrystallisiert und bei 140° getrocknet, worauf es wasserfrei ist.

0,2028 g Subst. gaben 0,0906 g $BaSO_4$

$C_{14}H_{13}O_6N_3S_2Ba$ Ber. Ba 26,33 Gef. Ba 26,29%

Ein bei 80° getrocknetes Salz erwies sich als Mono-hydrat. Es verlor bei 140° 3,54% Wasser; ber. für 1 H_2O 3,34%.

Die freie Sulfosäure wird durch Zerlegung des Bariumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure erhalten. Sie ist bordeauxrot, während die entsprechende Disulfosäure des o-Aminoazo-p-toluols olive bzw. graugrün ist.

p-Disazo-farbstoff aus p-Aminoazo-o-toluol-disulfosäure und β-Naphtol (Formel XXXIII).

9,63 g Disulfosäure (0,025 Mol) werden mit 2,62 g wasserfreier Soda und 1,725 g Natriumnitrit (100-proz.) in 70 g Wasser gelöst und auf 3° gekühlt. Dazu lässt man eine eiskalte Mischung von 14 cm³ konz. Salzsäure und 70 cm³ Wasser zufliessen. Augenblicklich erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem dicken Öl, das in etwa 10 Minuten dünnflüssig wird und langsam die Diazoverbindung in kleinen Krystallen abscheidet. Nach zwei Stunden lässt man die Suspension in eine unter 0° gekühlte Lösung von 3,63 g β-Naphtol in 14 cm³ Natronlauge von 40° Bé. und 70 cm³ Wasser einlaufen, so dass die Endreaktion alkalisch ist. Der rote Farbstoff wird nach einigen Stunden durch ein gehärtetes Filter abgesaugt. Die Paste wird mit 200 cm³ 50-proz. Alkohol eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht, heiss filtriert und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Am nächsten Tag ist die Lösung zu einem dicken Krystallbrei erstarrt.

Das trockene Pulver entspricht ungefähr dem Ton pi 17 des *Ostwald*'schen Farbatlas, ist aber intensiver, leuchtender und etwas rotstichiger. Zur Analyse wurde eine Probe bei 140° getrocknet (hygroskopisch).

[1]) Vgl. *R. Möhlau* und *H. Bucherer*, Farbenchemisches Praktikum, III. Aufl., S. 140.

0,2820 g Subst. gaben 22,30 cm³ N_2 (14°, 738 mm)
0,2156 g Subst. gaben 0,1664 g $BaSO_4$
0,2772 g Subst. gaben 0,0672 g Na_2SO_4
$C_{24}H_{18}O_7N_4S_2Na_2$ Ber. N 9,59 S 10,98 Na 7,89%
Gef. „ 8,99 „ 10,60 „ 7,85%

p-Disazo-farbstoff aus p-Aminoazo-o-toluol und β-Naphtol (Formel XXIX).

2,25 g p-Aminoazo-o-toluol (0,01 Mol) wurden in 20 cm³ Alkohol gelöst, mit 2 cm³ konz. Salzsäure versetzt und mit 2 cm³ einer 5-n. Natriumnitritlösung bei 0° diazotiert. Nachdem die Lösung weitere 15 Min. gerührt worden war, gab man 1,44 g β-Naphtol in fester Form zu, kühlte auf —6° und fällte den Farbstoff mit 1,7 cm³ Natronlauge von 40° Bé. Der erhaltene Farbstoff (roh 4,5 g) wurde aus der achtfachen Menge Benzol umkrystallisiert und zeigte den Smp. 165—167°.

Vergleich der Absorptionsspektren einiger o-Disazo-farbstoffe mit denen der isomeren p-Verbindungen

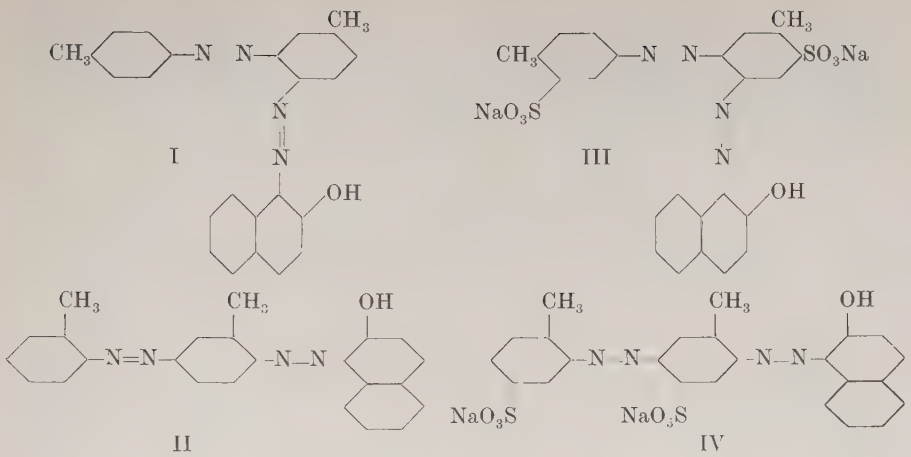
Da die Konstitution farbiger Verbindungen am besten durch den optischen Vergleich mit Verbindungen bekannter Konstitution ermittelt wird, haben wir die Spektren von zwei o-Disazo-farbstoffen untersucht und mit denen der isomeren p-Disazo-farbstoffe verglichen. Die Darstellung der Verbindungen ist in der voranstehenden Arbeit beschrieben. Es handelt sich um folgende vier Farbstoffe:

I. o-Disazo-farbstoff: o-Aminoazo-p-toluol gekuppelt mit β-Naphtol,

II. Isomerer p-Disazo-farbstoff: p-Aminoazo-o-toluol gekuppelt mit β-Naphtol,

III. o-Disazo-farbstoff: o-Aminoazo-p-toluol-disulfosäure gekuppelt mit β-Naphtol,

IV. Isomerer p-Disazo-farbstoff: p-Aminoazo-o-toluol-disulfosäure gekuppelt mit β-Naphtol.


I
III
II
IV
NaO3S
SO3Na
OH

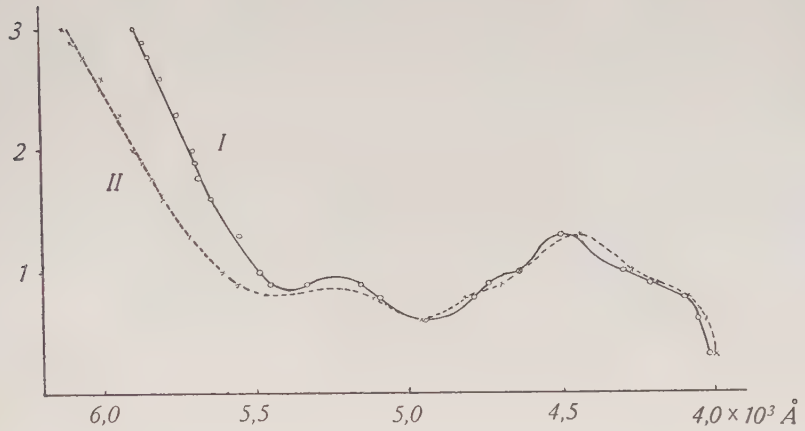

3
2
1
I
II
6,0
5,5
5,0
4,5
4,0 × 10³ Å

Fig. 1.

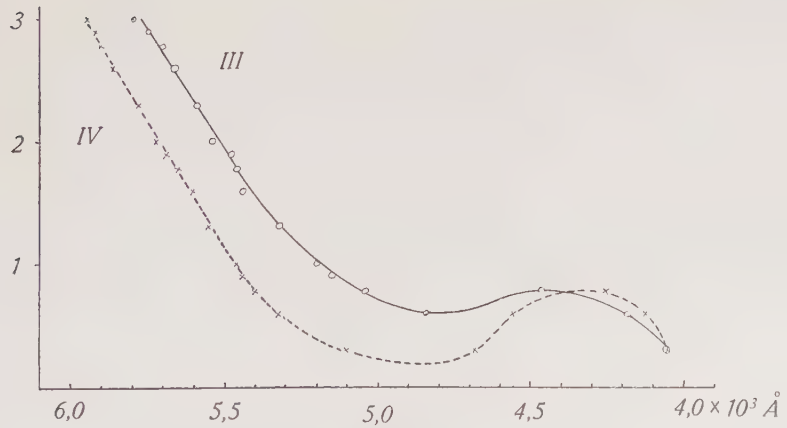

3
2
1
III
IV
6,0
5,5
5,0
4,5
4,0 × 10³ Å

Fig. 2.

Aus den Kurven ersieht man, dass die p-Farbstoffe tieferfarbig sind, dass der Typus der spektralen Absorption aber derselbe ist, was auf analoge Konstitution der o-Verbindungen im Sinne der Disazostruktur hinweist.

Experimenteller Teil.

Das Absorptionsspektrum wurde nach der *Hartley-Baly*-Methode[1]) mit Hilfe eines Prismen-Spektrographen auf panchromatischen *Perutz*-Platten (Perchromo B) aufgenommen. Als Lichtquelle diente eine Wolfram-Punktlichtlampe. Die Farbstofflösung befand sich in einem *Baly*-Rohr der Firma *Zeiss*.

Es wurden Aufnahmen von den Schichtdicken 10, 8, 6, 4, 2 cm gemacht und dieselbe Aufnahmeserie mit 10- und 100-fach verdünnten Lösungen wiederholt. Die konstante Belichtungszeit betrug zwei Minuten. Zu Eichzwecken machten wir über alle 15 Absorptionsspektren noch eine Aufnahme der Quecksilberlinien. Die Platten wurden nach einem zum Spektralapparat gehörigen Massstab ausgewertet und die Resultate auf Millimeterpapier aufgetragen. Die Abscisse enthält die Wellenlängen in Ångström-Einheiten, während auf der Ordinate die Logarithmen der Schichtdicken aufgetragen sind. Die Schichtdicken der verdünnteren Lösungen sind in Zehntelsmillimeter der Anfangskonzentration umgerechnet worden, so dass die 15 Aufnahmen der Anfangskonzentration mit den Schichtdicken 1000, 800, 600, 400, 200, 100, 80, 60, 40, 20, 10, 8, 6, 4, 2 Zehntelsmillimeter entsprechen.

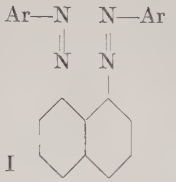
Die nicht sulfonierten Farbstoffe I und II wurden in Chloroform gelöst; da diese Lösungen stärker absorbieren als diejenigen der sulfonierten Farbstoffe, wurde eine Anfangskonzentration von 0,02 % gewählt. Die sulfonierten Farbstoffe III und IV wurden in 60-proz. Alkohol gelöst; ihre Anfangskonzentration war 0,1 %.

Über peri-Disazo-farbstoffe I

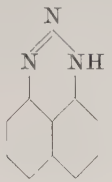
Über peri-Disazo-verbindungen (Typus I) ist wenig bekannt. Die nächstliegende Möglichkeit, ihre Darstellung von einer Tetrazoverbindung des 1,8-Naphtylen-diamins aus in Angriff zu nehmen, erscheint nach den bisherigen Erfahrungen wenig aussichtsvoll. Unter den gewöhnlichen Bedingungen entsteht bei Einwirkung von Nitritlösung auf Salze des 1,8-Naphtylendiamins das rote Azimid[2]) der

[1]) Vgl. *F. Weigert*, Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927, S. 205 ff.
[2]) *A. de Aguiar*, B. **7**, 309 (1874).

Formel II. Immerhin konnte *H. Erdmann*[1]) eine teilweise normale Tetrazotierung des peri-Diamins durch Überführung in 1,8-Dichlornaphtalin (III) beweisen, doch ist die Ausbeute infolge Zersetzlichkeit des Zwischenproduktes minimal.



I



II

Mehr Aussicht bietet die Kupplung eines geeigneten Dioxy-, Diamino- oder Aminooxy-naphtalins mit zwei Mol einer Diazoverbindung, sofern man Sorge trägt, dass die beiden eintretenden Azogruppen in peri-Stellung zueinander stehen. Verschiedene Verbindungen kommen hier als möglich in Betracht[2]) und werden von uns auf ihren Kupplungsort untersucht. Am sichersten wählt man aber als Kupplungskomponente das 2,7-Dioxy-naphtalin (IV), welches durch Alkalischmelze aus Naphtalin-2,7-disulfosäure gewonnen wird. Da eine Kupplung in para-Stellung zum Auxochrom hier nicht möglich ist, muss die Kupplung in ortho-Stellung zu den Hydroxylgruppen erfolgen. Da weiterhin erfahrungsgemäss beim 2-Naphtol und seinen Analogen nur die 1-Stellung, nicht aber die 3-Stellung als „wahre" ortho-Stellung fungiert[3]), ist beim 2,7-Dioxy-naphtalin ein Eintritt der Azogruppen in 1- und 8-Stellung, also in peri-Stellung zueinander, zu erwarten.

III

IV

E. Nölting und *Rohrbach* haben, wie aus einer kurzen Vortragsnotiz[4]) hervorgeht, mit zwei Mol Diazo-naphtionsäure einen braunen Disazo-farbstoff erhalten, der weiter nach einem Patent der Firma *L. Cassella & Co.*[5]) durch Reduktion in ein Diamino-dioxy-naphtalin

[1]) A. **247**, 365 (1888).

[2]) *G. Heller* und *H. Kretzschmann* erhielten aus 1,8-Dioxy-naphtalin und 2 Mol diazotiertem Anilin in essigsaurer Lösung bei nicht glatter Reaktion einen in Alkali unlöslichen Disazo-farbstoff. Sie vermuten Kupplung in 4- und 5-Stellung, doch kommt für die zweite Kupplung statt der 5-Stellung auch die 7-Stellung in Betracht. B. **54**, 1098 (1921).

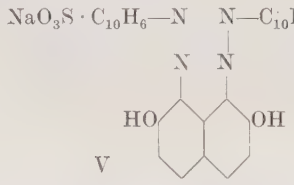
[3]) Vgl. z. B. *J. Obermiller*, J. pr. [2] **126**, 279 bis 281 (1930) und die bekannte Erfahrung, dass bei dauerhaft besetzter 1-Stellung keine Kupplung oder höchstens die Bildung einer Diazo-amido- oder Diazo-oxy-verbindung eintritt.

[4]) Sitzungsbericht der Schweiz. Chem. Ges. vom 16. II. 1907; vgl. Arch. Gen. 1907.

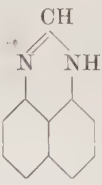
[5]) D. R. P. 108 166, Frdl. **5**, 171 (1899). Bei der weiteren Patentliteratur über die Kupplung scheint es sich nur um Mono-azofarbstoffe zu handeln. Vgl. Frdl. **4**, 689, 805.

übergeht, welches chromierte Wolle blauschwarz färbt. Auch *F. Kaufler* und *E. Bräuer*[1]) haben die Kupplung untersucht, und zwar mit zwei Mol des energisch kuppelnden Diazo-p-nitranilins. Sie erhielten ein trennbares Gemisch von Mono-azofarbstoff und 10 bis 20% Dis-azofarbstoff. Neben diesen Angaben existieren ältere Versuche von *A. Clausius*[2]), nach welchen das 2,7-Dioxy-naphtalin nur zu einmaliger Kupplung befähigt sein soll; auch bildet es mit salpetriger Säure nur eine Mononitrosoverbindung. Nach diesen Angaben scheint eine vorhandene Azogruppe immerhin einen gewissen hindernden oder wenigstens erschwerenden Einfluss auf den Eintritt einer zweiten Azogruppe in peri-Stellung auszuüben.

Da uns nicht nur die präparative, sondern auch die färberische Seite der Frage interessierte, haben wir uns an die wasserlöslichen Farbstoffe gehalten. Es kam uns zunächst darauf an, die Konstitution des Farbstoffs aus zwei Mol Diazo-naphtionsäure und 2,7-Dioxy-naphtalin entsprechend der Formel V sicherzustellen. Dies ist einwandfrei möglich, wenn es gelingt, die in 1,8-Stellung stehenden Gruppen unter Bildung eines peri-Rings miteinander zu verknüpfen. Hier kommt in erster Linie das Ringsystem des Perimidins (VI) in Betracht, welches nach den schönen Untersuchungen von *F. Sachs*, *O. Dimroth* u. a. durch Ringschluss von peri-Diaminen mit Ameisensäure entsteht.



V

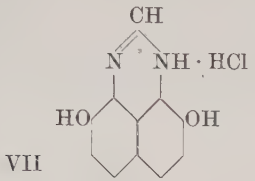


VI

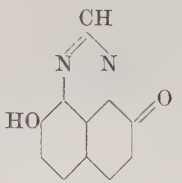
Wir haben daher die Reduktion des Farbstoffs V mit Stannochlorid und Chlorwasserstoff in hochprozentiger Ameisensäure vorgenommen und erhielten dabei durch reduktive Spaltung zu 1,8-Diamino-2,7-dioxy-naphtalin und Ringschluss mit der Ameisensäure das Chlorhydrat des noch unbekannten 2,7-Dioxy-1,8-perimidins (VII) in schönen bräunlich orangen Nadeln. Dieses Chlorhydrat löst sich in kaltem, besser in warmem Wasser mit gelber bis hellbrauner Farbe. Setzt man vorsichtig verdünntes Ammoniak zu, so fällt die freie Perimidin-Base zunächst in hellgelben Nädelchen aus, doch tritt momentane Oxydation des gelösten Anteils zu einer blauen Lösung auf, was natürlich durch Schütteln beschleunigt wird. Bei Zusatz eines Tropfens Natronlauge geht alles mit tiefblauer Farbe in Lösung. Die blaue Lösung enthält die Alkaliver-

[1]) B. **40**, 3270 (1907).
[2]) B. **23**, 523 (1890).

bindung des entsprechenden Oxy-perimidin-chinons (Formel VIII), welches durch Salzsäure als tiefroter Niederschlag gefällt wird. Präparativ haben wir die Darstellung dieses Oxy-chinons meist so vorgenommen, dass wir die Lösung des Oxy-perimidin-chlorhydrates (VII) mit Ferrichlorid oxydierten. Man erhält dann das Oxy-chinon (VIII) in schönen schwarzroten Nadeln. Die tiefe Farbe beruht auf der gleichzeitigen Anwesenheit einer phenolischen Molekelhälfte (inneres Chinhydron).



VII



VIII

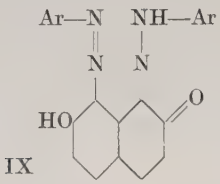
Durch diese Reaktionen ist die Struktur des peri-Disazo-farbstoffes im Sinne der Formel V sichergestellt.

Die Titration mit Titantrichlorid gelingt nur unter gewissen im experimentellen Teil angegebenen Vorsichtsmassregeln.

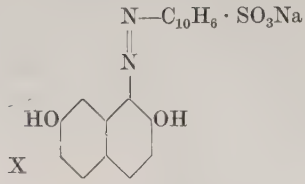
Der Farbstoff ist nicht substantiv gegen Baumwolle. Auf Wolle können je nach den Bedingungen verschiedene Töne erzielt werden. Wenn der Farbstoff lauwarm gelöst, dann angesäuert und nach Einbringen der Wolle zum Sieden erwärmt wird, ist die 2-proz. Färbung rötlich-braun; diese Nuance entspricht dem unveränderten Farbstoff. Wird jedoch der Farbstoff heiss und neutral gelöst, so schlägt er alsbald nach Blau um; fügt man erst dann die Wolle und Essigsäure zu, so färbt sich die Wolle bei 2% Farbstoff trüb dunkelviolett und dann braun (nachchromiert dunkelbraun); stärkere Lösungen geben schwarzbraun oder bei 6% Farbstoff ein volles Schwarz. Nachchromieren vertieft alle Färbungen etwas.

Die kalte wässrige Lösung des Farbstoffs ist dunkel rotbraun; sie ist aber, wie schon aus dem neutralen Färbeversuch hervorging, nicht stabil. Bei mehrtägigem Stehen, schnell beim Erwärmen auf 80 bis 100°, geht sie in Blau über. Diese Umwandlung wurde untersucht, konnte aber noch nicht völlig aufgeklärt werden. Wir ziehen bei der blauen Verbindung eine Umlagerung der einen Molekelhälfte zu einem Chinon-hydrazon, etwa im Sinne der Formel IX, in Betracht. Zugunsten dieser Auffassung spricht die Tatsache, dass das Oxy-perimidin-chinon (VIII) als Natriumsalz ebenfalls blau ist. Die blau gewordene Farbstofflösung wird durch Zinkstaub und Säure leicht schon in der Kälte entfärbt; gegen Titantrichlorid zeigt sie einen ähnlichen Titrationswert wie die unveränderte Lösung. Es gelang dann auch, die blaue Substanz krystallisiert zu erhalten; sie war noch

nicht ganz rein, doch deutet die Analyse auf Abspaltung einer Sulfogruppe hin.

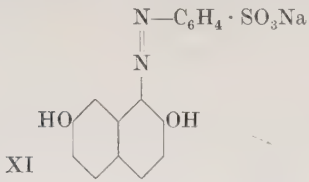


IX

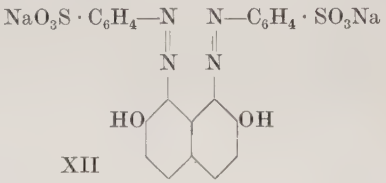


X

Wir haben auch den Mono-azofarbstoff X mit einem Mol Diazo-naphtionsäure dargestellt; er ist als Pulver dunkelrot, in Lösung rein rot und färbt Wolle tiefrot, etwa wie Echtrot A. Ferner wurden die beiden Farbstoffe aus einem bzw. zwei Mol Sulfanilsäure und 2,7-Dioxy-naphtalin dargestellt. Der Mono-azofarbstoff XI ist braun und schlägt mit Alkali nach Violett um; er färbt Wolle mattbraun. Der Disazo-farbstoff XII gibt ein tieferes Braun, das im Gegensatz zum Monoazo-farbstoff alkaliecht ist.



XI



XII

Eine doppelte Kupplung gelingt beim 2,7-Dioxy-naphtalin nur mit energisch kuppelnden Diazo-komponenten und ist dadurch einigermassen eingeschränkt. Wir suchen daher nach weiteren Darstellungsmöglichkeiten für peri-Disazofarbstoffe.

Der Direktion der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel danken wir verbindlichst für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial.

Experimenteller Teil.

2,7-Dioxy-naphtalin (Formel IV).

Die Substanz wurde uns in freundlicher Weise von der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel zur Verfügung gestellt. Zum Teil haben wir das Präparat selber nach der Vorschrift von *Weber*[1]) mit einigen Abänderungen dargestellt.

Die Unbequemlichkeit der Laboratoriumsdarstellung beruht auf der hohen Temperatur (bis 300°), der Empfindlichkeit gegen Luft und dem starken Schäumen, was entweder grosse Gefässe erfordert oder nur kleine Substanzmengen zu verarbeiten gestattet. Wir benutzten einen Kupferzylinder[2]) von 26 cm Höhe und 12 cm Durchmesser. Der mittels Bajonettverschluss befestigte Deckel trägt in seiner mittleren Durchbohrung eine Stopfbüchse mit starkem kupfernen Rührer, der den Boden und unteren Teil der Zylinderwand bestreicht. Die Stopfbüchse wird mittels einer Bleirohrspirale durch kaltes Wasser gekühlt. Der Deckel trägt weiterhin an der einen Seite ein Einleitungsrohr für Stickstoff, an der andern Seite ein kurzes, durchgehendes, 18 mm weites Rohr, dessen Rand innen

[1]) B. **14**, 2206 (1881); vgl. auch *V. Merz* und *W. Weith*, B. **10**, 1233 (1877).

[2]) Hergestellt vom Institutsmechaniker Herrn *A. Kohler*.

1 cm vorsteht, damit das einzutragende granulierte Natriumhydroxyd direkt in die Schmelze fällt. Nach aussen kann das Rohr mit einem Kork und einem durchgehenden abwärts gebogenen Glasrohr versehen werden, damit das verdampfende Wasser, begünstigt durch den Stickstoffstrom, entweicht.

80 g gepulvertes Natriumsalz der Naphtalin-2,7-disulfosäure werden in 240 cm³ kochendem Wasser gelöst und in den Zylinder gegeben, der in einem geräumigen Ölbad befestigt ist. Unter mechanischem Rühren und Überleiten von Stickstoff wird die Temperatur langsam gesteigert und allmählich 240 g Natriumhydroxyd in rotulis eingetragen. Das Eintragen muss wegen des Schäumens langsam erfolgen; das Schäumen hört erst bei 160° auf. Schliesslich erhitzt man das Ölbad auf 295 bis 300° und hält 6 Stunden bei dieser Temperatur. Wenn das Rührwerk hierbei versagt, kann es abgestellt werden.

Nach dem Erkalten wird die erstarrte Schmelze aus dem Zylinder gebrochen, auf Erbsengrösse zerkleinert und in einer grossen Porzellanschale mit 1200 cm³ konz. roher Salzsäure aufgenommen, wobei das Dioxy-naphtalin mit viel Kochsalz gemischt ausfällt. Um die Auflösung der letzten Anteile der Schmelze zu bewirken, lässt man die ganze Masse über Nacht in einem verschlossenen *Erlenmeyer*-Kolben unter Stickstoff stehen. Wenn alles umgesetzt ist, wird der gesamte Niederschlag durch ein gehärtetes Filter abgesaugt und durch Verreiben mit Wasser das Kochsalz entfernt. Das ungelöste Dioxy-naphtalin wird aus einem Liter heissem Wasser unter Zusatz von wenig Bisulfitlösung und Tierkohle umkrystallisiert. Da es in kaltem Wasser nennenswert löslich ist, setzt man der heissen filtrierten Lösung 150 bis 200 g Kochsalz zu. Beim Erkalten erhält man 13 bis 14 g 2,7-Dioxy-naphtalin in grauweissen Kryställchen vom Smp. 183° (*Weber:* 184°). Die Ausbeute (30% d. Th.) bleibt zwar hinter der maximalen von *Weber* erreichten erheblich zurück, doch ist das Produkt gleich rein.

Die Lösung gibt mit Ferrichlorid eine unbeständige blaugrüne Färbung, mit Chlorkalklösung die schon von *Ebert* und *Merz*[1]) erwähnte Dunkelrotfärbung, die bald in braun übergeht; die Reaktion mit Dichromat ist nicht charakteristisch.

peri-Disazo-farbstoff: 2 Mol Naphtionsäure gekuppelt mit 2,7-Dioxy-naphtalin[2]) (Formel V).

13,4 g (0,042 Mol statt der berechneten 0,040 Mol) Natrium-naphtionat (mit 4 H_2O) und 3,2 g Natriumnitrit werden in 125 cm³ Wasser gelöst, gekühlt und unter weiterer Kühlung in die kalte Mischung von 3,6 g konz. Schwefelsäure und 40 cm³ Wasser eingerührt. Nach zehn Minuten wird durch ein gehärtetes Filter abgesaugt. Die Diazopaste wird mit etwas Wasser angeteigt und mit höchstens 100 cm³ Wasser in einem *Erlenmeyer*-Kolben gespült, der eine vorgekühlte Lösung von 3,2 g 2,7-Dioxy-naphtalin (0,02 Mol) in 16 cm³ 10-proz. Natronlauge und 40 cm³ 20-proz. Sodalösung enthält. Die Auflösung des Dioxy-naphtalins und die Kupplung haben wir aus Vorsicht im Stickstoffstrom vorgenommen. Wesentlich ist, dass die Kupplung in möglichst konzentrierter Lösung stattfindet.

Der Kolben wird nach erfolgter Zugabe verschlossen und das Reaktionsgemisch unter zeitweiligem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen. Dann wird im Verlauf von einer Stunde auf 50° erwärmt und mit dem gleichen Volum gesättigter Kochsalzlösung

[1]) B. **9**, 610 (1876).

[2]) Vgl. *L. Cassella & Co.*, D. R. P. 108 166; Frdl. **5**, 171.

von 50° versetzt. Beim Erkalten fällt der Farbstoff in prächtig glitzernden Kryställchen aus. Nach dem Absaugen wird die Farbstoffpaste von einer kleinen Menge eines Nebenproduktes (anscheinend Mono-azofarbstoff) befreit, indem man sie dreimal mit je 60 cm³ 80-proz. Alkohol kurz aufkocht und heiss kräftig abnutscht.

Mit Rücksicht auf die Veränderlichkeit der wässrigen Lösung haben wir das Präparat direkt im Vakuumexsikkator getrocknet und frisch pulverisiert. Dann wurde es mit 75 cm³ über Kaliumcarbonat destilliertem Aceton 10 Minuten unter Rückfluss gekocht und nach erneutem Absaugen bei 130° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1344 g Subst. gaben 9,3 cm³ N_2 (11°, 734 mm) (schwer verbrennlich)
0,2022 g Subst. gaben 0,1376 g $BaSO_4$

$C_{30}H_{18}O_8N_4S_2Na_2$	Ber. N 8,33	S 9,54%
	Gef. „ 7,94	„ 9,35%

Titration mit Titantrichlorid: Wegen der im theoretischen Teil beschriebenen Veränderlichkeit der wässrigen Lösung wurde für jeden Versuch eine frisch bereitete Lösung von 0,100 g Farbstoff in 50 cm³ lauwarmem Wasser verwendet. Bei den ersten Versuchen zur direkten Titration konnte die Lösung überhaupt nicht entfärbt werden, da die anfänglich rotbraune Lösung intermediär ein schwerlösliches rotes Zwischenprodukt ausschied, das nur schwierig weiter reagierte.

Die Titration gelang schliesslich am besten indirekt derart, dass die Farbstofflösung kalt mit etwa dem Doppelten der berechneten Menge Titantrichloridlösung versetzt und dann 15 Minuten gekocht wurde, bis die Farbe in ein schwaches Rosa übergegangen war. Nach Zusatz von 5 cm³ konz. Salzsäure wurde eine bekannte Menge einer Standard-Methylenblaulösung zugegeben. Durch Wiederholung des Versuches mit verschiedenen Mengen Titanlösung musste der Punkt getroffen werden, wo das Methylenblau gerade verbraucht wurde und ein nachträglicher kleiner Zusatz nicht mehr sofort verschwand. Diese umständliche Methode war deshalb nötig, weil überschüssiges Methylenblau wegen der gleichfalls reduzierenden Spaltprodukte des Farbstoffs in diesem Fall nicht exakt zurücktitriert werden konnte.

In drei übereinstimmenden Versuchen brauchten je 0,1 g Farbstoff 11,8 cm³ 0,1814-n. $TiCl_3$ und 50 cm³ Methylenblaulösung, die ihrerseits 9,706 cm³ 0,1-n. $TiCl_3$ äquivalent waren. Demnach waren verbraucht 11,70 cm³ 0,1-n. $TiCl_3$; berechnet sind 11,90 cm³.

Übergang in die blaue Verbindung: Beim Erwärmen wird die rotbraune wässrige Farbstofflösung bei etwa 65° violettbraun und dann blau. Die feste blaue Verbindung erhielten wir folgendermassen: 2 g des braunen Farbstoffs wurden in 70 cm³ warmem Wasser gelöst, filtriert und einige Minuten auf 100° erwärmt. Dabei trat der Umschlag nach blau ein, und ein dunkler krystalliner bronzeglänzender Körper fiel aus. Durch Zusatz von Kochsalzlösung wurde die Fällung noch vermehrt. Das nach dem Erkalten abgesaugte[1]) blauschwarze Produkt wurde aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und 5 Stunden bei 130° getrocknet, doch konnte eine befriedigende Gewichtskonstanz nicht erzielt werden, da das Gewicht im Exsikkator zunahm.

[1]) Das Filtrat gab beim Sättigen mit Kochsalz noch 0,1 g einer roten Substanz.

Eine analysierte Probe enthielt

C 51,54, H 3,57, N 8,84, S 5,83, Na 3,57, O 26,65%.

Dies entspricht einem Atomverhältnis 30 C : 4 N : 1,26 S; die Substanz war also nicht rein, zeigt aber einen starken Rückgang des Schwefelgehaltes (Abspaltung einer Sulfogruppe ?).

Säuert man die wässrige blaue Lösung an und gibt Zinkstaub zu, so tritt in der Kälte Entfärbung ein; an der Luft wird die farblose Lösung rotviolett und dann nach mehreren Stunden grün. (Der braune ursprüngliche Farbstoff wird bei gleicher Behandlung bedeutend langsamer reduziert.) Versetzt man die blaue Lösung mit einer Spur Hydrosulfit oder einem Tropfen Bisulfitlösung, so schlägt die Farbe in Braunrot um, das der ursprünglichen Farbe sehr ähnlich ist. Kocht man die angesäuerte blaue Lösung längere Zeit mit Zinkstaub und Salzsäure, bis sich an der Luft keine rotviolette Farbe mehr zeigt, so lässt sich durch verd. Schwefelsäure beim Erkalten das schwerlösliche Sulfat des 1,8-Diamino-2,7-dioxy-naphtalins abscheiden.

2,7-Dioxy-perimidin (Formel VII).

5 g des vorher beschriebenen rotbraunen peri-Disazo-farbstoffs werden in 100 g 85-proz. technischer Ameisensäure ohne Erwärmen gelöst bzw. suspendiert, 20 g Stannochlorid zugegeben und solange Chlorwasserstoff eingeleitet, bis sich die dunkle Farbe aufhellt und alles in eine olivgraue Suspension übergegangen ist. Nunmehr erwärmt man langsam und lässt zwei Stunden am Rückflusskühler sieden, worauf heiss durch eine Glassinter-Nutsche abgesaugt wird. Der ungelöste Rückstand besteht im wesentlichen aus Naphtionsäure.

Das Filtrat ist dunkelbraun und enthält das Hexachlorostanniat des Dioxy-perimidins. Es wird mit Wasser auf 300 cm³ verdünnt, erwärmt und während einer Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Wenn die Fällung der Zinnsulfide vollständig ist, so werden diese abgesaugt und mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen. Wenn bei nochmaligem Einleiten von Schwefelwasserstoff in das nun gelbe Filtrat keine Fällung mehr entsteht, wird dasselbe im Rundkolben im Vakuum auf dem Wasserbad bis auf etwa 100 cm³ eingedampft. Dabei krystallisieren orange Nadeln, die noch mit wenig Naphtionsäure verunreinigt sind. Das nach Erkalten abgesaugte Rohprodukt wird daher erneut in 60 cm³ heissem Wasser gelöst, von der ungelösten Naphtionsäure durch Filtrieren getrennt und mit 30 cm³ heisser 10-proz. Salzsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisiert das Chlorhydrat des 2,7-Dioxy-perimidins in schönen bräunlich orangen verfilzten Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt 0,9 g oder etwa 50% der Theorie.

0,1276 g Subst. gaben 13,7 cm³ N_2 (14°, 737 mm)
0,1050 g Subst. gaben 0,0640 g AgCl

$C_{11}H_8O_2N_2$, HCl	Ber. N 11,85	Cl 14,99%
	Gef. „ 12,09	„ 15,08%

Oxy-perimidin-chinon (Formel VIII).

Das Oxy-chinon kann aus dem Dioxy-perimidin durch Oxydation mit Luftsauerstoff in alkalischer Lösung gewonnen und mit Säure ausgefällt werden. Für präparative Zwecke wurde meist Ferrichlorid verwendet.

0,4 g Dioxy-perimidin-chlorhydrat werden in 30 cm³ Wasser gelöst und vorsichtig mit Ferrichloridlösung versetzt, wobei zunächst eine rotviolette Färbung auftritt. Man fährt mit dem Zusatz fort, bis die überstehende Lösung blau ist und sich ein dunkelrotes Pulver ausgeschieden hat, das abfiltriert wird. Es ist wenig löslich in Wasser mit blauer Farbe; in Alkohol löst es sich ebenfalls ziemlich wenig, und zwar mit roter Farbe. Zur Reinigung wird das Oxy-chinon in der etwa 200-fachen Menge heissem Alkohol gelöst. Die besten Krystalle wurden erhalten, als die erkaltete Lösung mit einem Drittel ihres Volumens Äther versetzt und dann in einer Schale auf etwa ein Fünftel eingedunstet wurde. Das Oxy-chinon krystallisierte hierbei in 1 bis 2 mm langen rötlich schwarzen metallisch glänzenden Nadeln. Dieselben zeigen keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern werden bei etwa 160° blau, indem die Kryställchen zerfallen.

In Ammoniak oder besser verd. Natronlauge löst sich die Substanz mit intensiv blauer Farbe und ist durch Zusatz von Säuren wieder als tiefroter Niederschlag fällbar.

4,643 mg Subst. gaben 11,25 mg CO_2 und 1,35 mg H_2O
2,967 mg Subst. gaben 0,361 cm³ N_2 (23°, 747 mm)

$C_{11}H_6O_2N_2$	Ber. C 66,64	H 3,05	N 14,14%
	Gef. „ 66,26	„ 3,25	„ 13,79%

Mono-azofarbstoff aus 1 Mol Naphtionsäure und 2,7-Dioxy-naphtalin (Formel X).

6,7 g (0,021 Mol)[1]) Natrium-naphtionat (4 H_2O) werden diazotiert, die abgesaugte Diazopaste in etwa 100 cm³ Wasser aufgeschlämmt und in eine Lösung von 3,2 g (0,02 Mol) 2,7-Dioxy-naphtalin in 16 cm³ 10-proz. Natronlauge und 60 cm³ 10-proz. Sodalösung bei 10° eingegossen. Nun wird gut geschüttelt, noch eine Stunde mit Eis gekühlt und dann bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am folgenden Tag wird auf 50° erwärmt und mit 100 cm³ warmer Kochsalzlösung versetzt. Nach einigen Minuten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von roten Kryställchen, die nach Erkalten abgesaugt werden.

Die wässrige Lösung gibt mit Alkalien keinen Farbumschlag. Verd. Schwefelsäure flockt den Farbstoff fast vollkommen aus. Eine 4-proz. Färbung auf Wolle in saurem Bad zeigt ein reines Rot.

[1]) Der geringe Überschuss wurde genommen, um kleine Verluste beim Absaugen der Diazoverbindung zu decken.

Mono-azofarbstoff aus 1 Mol Sulfanilsäure und 2,7-Dioxy-naphtalin (Formel XI).

Die Darstellung erfolgt ganz analog derjenigen des Mono-azo-farbstoffs aus Naphtionsäure. Kochsalz fällt den Farbstoff nicht aus der Lösung aus, daher wurde diese mit dem 1,5-fachen Volum Alkohol versetzt. Der Farbstoff fällt zuerst harzig aus, wird aber nach zweistündigem Stehen in Eis krystallin und kann abgesaugt werden. Er wird in Wasser gelöst und mit verd. Schwefelsäure gefällt. Der umgefällte Farbstoff löst sich mit brauner Farbe in Wasser; Soda oder Natronlauge bewirken einen Umschlag nach Violett. Eine 4-proz. Färbung auf Wolle im sauren Bad ist hellbraun; beim Erwärmen mit Seifenlösung blutet der Farbstoff stark ab und die Lösung färbt sich violett.

Peri-disazo-farbstoff aus 2 Mol Sulfanilsäure und 2,7-Dioxy-naphtalin (Formel XII).

7,26 g Sulfanilsäure (0,042 Mol) werden diazotiert, abgesaugt und bei 10° in eine Lösung von 3,2 g (0,02 Mol) 2,7-Dioxy-naphtalin in 16 cm³ 10-proz. Natronlauge und 40 cm³ 20-proz. Sodalösung eingetragen. Unter häufigem Umschwenken lässt man das Gemisch zwei Stunden in Eis und ein bis zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Mit Kochsalz lässt sich der Farbstoff schwer aussalzen; die Lösung wurde daher bei 50° mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt und nach Erkalten in Eis gestellt. Der Farbstoff fiel zuerst plastisch aus; nach mehrstündigem Stehen in Eis wurde er krystallinisch und liess sich absaugen. Er besteht aus dunklen Blättchen, die sich in Wasser mit brauner Farbe lösen. Seine Lösung verändert sich beim Kochen nicht sichtbar und ist auch nicht alkaliempfindlich. Eine 4-proz. Färbung auf Wolle zeigt ein reines Braun und ist im Gegensatz zum Mono-azofarbstoff seifenecht.

Lebenslauf.

Am 5. Oktober 1906 wurde ich, Alfred Franz Courtin, heimatberechtigt in Eggenwil (Kt. Aargau), in Alt-Rahlstedt, einem Vorort Hamburgs, geboren als Sohn des Kapitäns Alfred Courtin und der Sylvia geb. Lötscher (gest. 1918).

Nach der Vorschule besuchte ich die Obere Realschule St. Georg in Hamburg. 1919 siedelte ich nach Rheinfelden (Schweiz) über und besuchte die dortige Bezirksschule. Von 1922 an besuchte ich die Obere Realschule in Basel und erwarb daselbst im Herbst 1925 die Maturität.

Im Wintersemester 1925/26 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, um Chemie zu studieren. Bis zum ersten chemischen Vorexamen, das ich im März 1928 bestand, arbeitete ich in der anorganisch-chemischen Anstalt unter Herrn Prof. Dr. F. Fichter. Die Arbeiten in der organisch-chemischen Anstalt unter Herrn Prof. Dr. H. Rupe schloss ich ab mit dem zweiten Vorexamen im Januar 1930. Anschliessend begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli vorliegende Doktorarbeit, die ich im November 1931 abschloss.

Ich möchte an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer für seine Ratschläge und seine Anleitung bestens danken, ebenso dem Herrn Privatdozent Dr. F. Bürki für seine Hilfe am optischen Teil der Arbeit.

Während meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Dozenten: A. L. Bernoulli, F. Bürki, H. Erlenmeyer, F. Fichter, A. Hagenbach, P. Ruggli, H. Rupe, A. Schmid, O. Schüepp, G. Senn, H. Veillon, W. Vischer.

Allen diesen Herren spreche ich für ihre Belehrungen meinen verbindlichsten Dank aus.